



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG

632

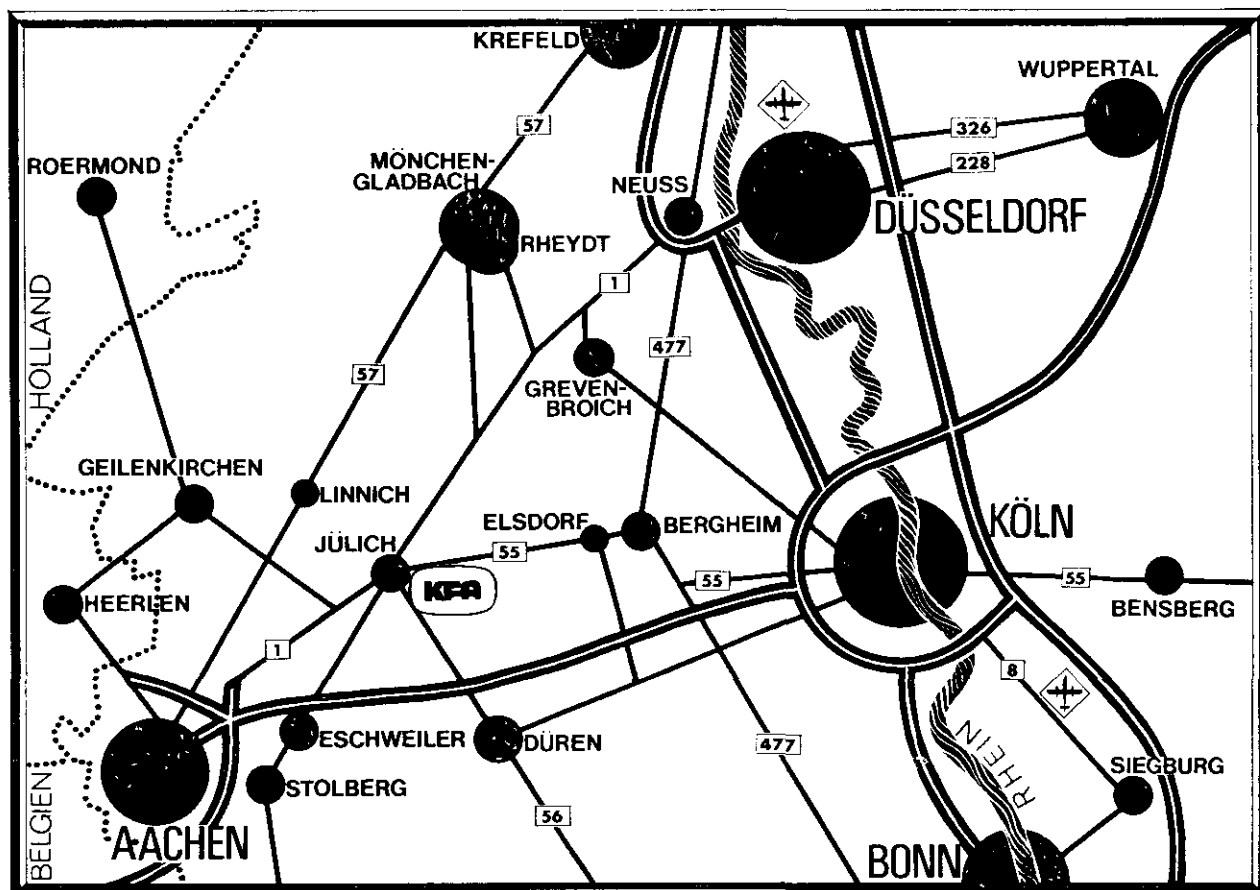
**Workshop über
Moderne analytische Methoden
Jülich, 15.-17. Oktober 1973**

Veranstaltet vom
Zentralinstitut für Analytische Chemie
der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
und dem
Institut für Radiochemie
des Kernforschungszentrums Karlsruhe

Herausgegeben von
M. Stoeppler, Jülich

**Jül - Conf - 11 (Bd. 1)
November 1974**

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich Jül - Conf - 11 (Bd. 1)

Dok.: Nuclear Fuels – Chemical Analysis

HTR Fuel Elements – Strontium Isotope Analysis

HTR Fuel Elements – Fission Gas Release

Fission Gas Release – High Temperature Mass Spectroscopy

KNK Reactor – Cooling Cycle Contamination

Liquid Sodium – Steel Corrosion

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

**Workshop über
Moderne Analytische Methoden
Jülich, 15.- 17. Oktober 1973**

**Bd. 1
Arbeiten im Rahmen kerntechnischer Projekte**

Bd. 2
Ermittlung von Stoffeigenschaften/Probleme
der Materialforschung

Bd. 3
Beiträge zur Umweltforschung

VORWORT

Vom 15. - 17. Oktober 1973 veranstalteten die Analytiker des Kernforschungszentrums Karlsruhe (GfK) und der Kernforschungsanlage Jülich (KFA) in Jülich in Form eines Workshops einen Erfahrungsaustausch über die vielfältige Anwendung moderner analytischer Methoden in beiden Zentren.

Gastgeber war das Zentralinstitut für Analytische Chemie der KFA (Direktor Prof. Dr. H. W. Nürnberg).

Es bestehen gegenwärtig im Rahmen der Forschungs- und Entwicklungsprogramme beider Zentren drei Hauptanwendungsfelder der Analytik

- bei den kerntechnischen Projekten;
- bei der Ermittlung von Stoffeigenschaften und in der Materialforschung;
- in der Umweltforschung.

Der nunmehr in drei Bänden vorgelegte Report dieser Konferenz soll in Form einer Publikation den Inhalt der Vorträge einer breiteren Öffentlichkeit von Interessenten zugänglich machen. Damit wird erstmalig ein Überblick über die vielseitigen Anwendungen und die große Bedeutung der Analytik in den Forschungsprogrammen der beiden größten deutschen Forschungszentren vermittelt. Zugleich soll hiermit ein Beitrag zur Intensivierung des Kontaktes und Dialoges mit Analytikern außerhalb der Kernforschungsanlagen geleistet werden.

Die Herausgabe dieses Reports besorgte mit Umsicht und Tatkraft Dr. M. Stoeppler, Zentralinstitut f. Analytische Chemie der KFA, wofür ihm auch an dieser Stelle nochmals herzlich gedankt sei.

Jülich, Oktober 1974

H. W. Nürnberg

Inhaltsverzeichnis Band I

Vorwort

Arbeiten im Rahmen kerntechnischer Projekte

<u>Analytische Chemie der Kernbrennstoffe</u>	5
- A. v. Baeckmann, Karlsruhe	
<u>Zur Bestimmung von ^{89}Sr und ^{90}Sr bei der Entwicklung von HTR-Brennelementen und von Jod bei Ausbreitungsversuchen</u>	27
- M. Stoeppler, K. May, W. Matthes, Jülich	
<u>Die Bestimmung von Radionukliden im Primärkreislauf natrium-gekühlter Kernreaktoren</u>	47
- H.H. Stamm, Karlsruhe	
<u>Untersuchung physikalisch-chemischer Aspekte des Spaltprodukt-rückhaltevermögens von HTR-Kernbrennstoffen mit der Hochtemperaturmassenspektrometrie</u>	71
- K. Hilpert, H. Gerads, R. Förthmann, Jülich	

Analytische Chemie der Kernbrennstoffe

A. von Baeckmann

Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

Als Folge der großen Bedeutungen, welche die Kernbrennstoffe in den letzten Jahrzehnten erlangt haben, ist auch die analytische Chemie der Kernbrennstoffe sehr intensiv untersucht worden. Während bis ca. 1960 mehr die einzelnen Analysenverfahren entwickelt und viele grundlegenden Untersuchungen ausgeführt wurden, hat man in den vergangenen Jahren größeren Wert auf die Automatisierung, die Vereinfachung und die Verbilligung der Methoden gelegt. Die einzelnen Verfahren sind inzwischen gut bekannt, in zahlreichen Laboratorien eingeführt und in Übersichtsarbeiten /1-5/ beschrieben worden.

Für den Analytiker ergeben sich im Bereich der Kernbrennstoffanalyse im wesentlichen zwei Aufgabenbereiche:

1. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit und des Betriebsablaufes ist es erforderlich, die Kernbrennstoffe an jedem Punkt des Kernbrennstoffzykluses ausreichend gut nach Menge, Isotopenzusammensetzung, chemischer Form, Verunreinigungen usw. zu charakterisieren und
2. aus sicherheitskontrolltechnischen Gründen ist der Kernbrennstoff ständig sehr genau zu überwachen. Die Sicherheitskontrolle umfaßt dabei nicht nur die betriebsinterne Kritikalitätskontrolle - da man häufig mit Spaltstoffmengen umgeht, welche weit über die minimale kritische Masse hinausgehen, ist sicherzustellen, daß nicht versehentlich oder durch einen Unfall eine kritische oder gar eine prompt kritische Anordnung zustande kommt - sondern auch die Spaltstoffkontrolle im Sinne der römischen Euratom-Verträge bzw. im Sinne des Atomwaffensperrvertrages. Wegen der Gefahr des Mißbrauches spaltbaren Materials zu nicht friedlichen Zwecken sind eine ganze Reihe von Sicherheitsmaßnahmen erforderlich, welche teilweise genaue Mengen- und Isotopenbestimmungen erfordern /6/.

Wegen der zum Teil sehr hohen Radioaktivität der Kernbrennstoffe und aus Gründen der Sicherheitskontrolltechnik sind bei der Analyse von Kernbrennstoffen besondere Sicherheitsmaßnahmen erforderlich. So ist durch gute Buch-

führung und durch den Einsatz sehr zuverlässiger Mitarbeiter dafür Sorge zu tragen, daß kein Material verloren geht, und daß die Unfallrisiken so klein wie irgend möglich gehalten werden. Die Analyse plutoniumhaltiger Stoffe setzt die Anwendung der Handschuhkastentechnik, die Analyse hochbestrahlter Kernbrennstoffe die Verwendung von bleiabgeschirmten Boxen bzw. heißen Zellen voraus. Grundsätzlich ist festzustellen, daß fast alle bekannten Analysenmethoden in der Zwischenzeit den speziellen Erfordernissen der Kernbrennstoffanalyse angepaßt werden konnten. Neben "normalen" Analysenmethoden werden bei Kernbrennstoffen häufig auch radiochemische Analysenverfahren - insbesondere Kernstrahlenmeßmethoden - zur Analyse angewandt.

In fast allen Teilen des Kernbrennstoffzyklusses (Abb. 1) ist es möglich und üblich, chemisch-analytische Verfahren zur Charakterisierung der Kernbrennstoffe anzuwenden. Ausgenommen hiervon ist lediglich der Teil, in dem der Brennstoff in geschlossenen Brennelementen vorliegt - also von der Fertigstellung der Brennelemente in den Brennelementfabrikationsanlagen, über den Einsatz der Brennelemente in den Reaktoren bis zum Wiederauflösen der bestrahlten Brennelemente am Eingang der Wiederaufbereitungsanlagen.

Erz- und Mineralanalyse

Zur Bestimmung von Uran und Thorium in Erzen und Mineralen werden neben naßchemischen Verfahren und der Röntgenfluoreszenzanalyse vorwiegend radiochemische Methoden angewandt /7/. Von besonderer Bedeutung bei der Prospektion und Exploration von Uran- und Thoriumlagerstätten ist die γ -Spektrometrie. Während das Thorium in der Regel gut und auch quantitativ über die γ -Strahlung seiner Folgeprodukte bestimmt werden kann, ist beim Uran die Einstellung des radiochemischen Gleichgewichtes zwischen U-238, Th-230 und Ra-226 sowie dessen Folgeprodukte nicht immer gewährleistet, sodaß insbesondere in jüngeren Lagerstätten eine mehr differenzierte γ -Spektrometrie angewendet werden muß. Hier ist die direkte Uranbestimmung über die U-235-Linie bei 184 keV bzw. die indirekte Uranbestimmung über die Pa-234m-Linie bei 1003 keV einer globalen γ -Messung vorzuziehen. Auch mittels Neutronenaktivierungsanalyse können Thorium und Uran bestimmt werden, wobei für das Uran besonders die Aktivierung mit epithermischen Neutronen unter Cd-Abschirmung und Messung des entstandenen Np-239 bzw. die Aktivierung mit thermischen Neutronen und Messung der verzögerten Neutronenemission hervorzuheben sind. Neben der Bestimmung der Uran- bzw. Thorium-Konzentration ist bei der Erz- und Mineral-

analyse auch die Bestimmung der Begleitelemente von großer Wichtigkeit, da diese die Aufarbeitung des Materials wesentlich beeinflussen bzw. unter Umständen eine Aufarbeitung unwirtschaftlich werden lassen. So sind z.Zt. beispielsweise einige pegmatitische Niob- und Tantalminerale trotz ihrer zum Teil recht hohen Urangehalte wirtschaftlich uninteressant, da es kein einfaches und billiges Verfahren gibt, das Uran aus ihnen zu extrahieren. Die Röntgenfluoreszenzanalyse und die Emissionsspektrometrie werden gerne für die Übersichtsanalysen an Erzproben eingesetzt.

Erzaufbereitung und Reinigung

Während der Erzaufbereitung und Reinigung des Uranoxids bzw. des Thoriumoxids ist einerseits die Wirksamkeit der Reinigungsoperationen und andererseits die Ausbeute der einzelnen Schritte chemisch-analytisch zu überwachen. Auch hierbei sind es vor allem naßchemische Verfahren und die Röntgenfluoreszenzanalyse, die für die Thorium- bzw. Uranbestimmung eingesetzt werden und die Emissionsspektrometrie bzw. die Atomabsorptionsspektrometrie, welche für die Bestimmung von Verunreinigungen Verwendung finden.

Uran-235-Anreicherung

Zur Bestimmung der Uran-Isotopenzusammensetzung bei der U-235-Anreicherung wird in der Regel die Massenspektrometrie eingesetzt, wobei in den Anreicherungsanlagen, in denen das Uran ja ohnehin in Form von UF_6 vorliegt, meistens Gas-Massenspektrometer zum Einsatz kommen. Daneben werden auch Thermionen-Massenspektrometer verwendet, oder der U-235-Gehalt wird durch γ -Spektrometrie ermittelt.

Brennelementfabrikation

Eine wesentliche Rolle spielt die Analytik im Bereich der Brennelementfabrikation. Hier sind vor allem

1. Thorium-, Uran- bzw. Plutoniumkonzentrationen bzw. Mischungsverhältnisse
2. Uran- bzw. Plutonium-Isotopenzusammensetzungen
3. die Stöchiometrien der Verbindungen sowie
4. Spurenverunreinigungen zu ermitteln.

Für Konzentrationsbestimmungen und für Bestimmungen von Mischungsverhältnissen werden vor allem Redox-Verfahren, elektrochemische Verfahren, komplexometrische und gravimetrische Methoden, die Röntgenfluoreszenzanalyse sowie die γ -Absorptiometrie eingesetzt, während die Isotopenanalysen, welche an dieser Stelle besonders wichtig sind, in der Regel mittels Thermionen-Massenspektrometer ausgeführt werden. Zur Ermittlung der Stöchiometrie werden neben gravimetrischen oder optischen Verfahren oft auch elektrochemische Verfahren verwendet. Einen breiten Raum in der Analytik innerhalb der Brennelementfabrikation nimmt die Bestimmung der Spurenverunreinigungen ein, was teilweise auf die manchmal unnötig überhöhten Reinheitsforderungen zurückzuführen ist. Neben der Emissionsspektrometrie werden hier die Atomabsorptiometrie, elektrochemische Verfahren (ionenspezifische Elektroden) sowie optische Verfahren eingesetzt.

Wiederaufarbeitung

In den Wiederaufarbeitungsanlagen für bestrahlte Kernbrennstoffe ist die Analytik einer der personalintensivsten Teile. Bis zu 30 % des Betriebspersonals sind in ihnen mit chemisch-analytischen Arbeiten zur Betriebsüberwachung und zur Materialbilanzierung beschäftigt. Auch hier ist neben der Bestimmung der Elementkonzentrationen vor allem die Isotopenanalyse von großer Wichtigkeit, wobei oftmals die Eingangsanalyse über Isotopenkorrelationen rückgeprüft werden. Das für die Eingangsanalysen übliche Meßverfahren ist die Isotopenverdünnungsanalyse, wobei U-233 bzw. Pu-242 als Spike Verwendung finden. Im Einzelfall wurde dieses Verfahren auch zur Thoriumbestimmung verwendet, wobei reines Thorium Th-230 als Spike benutzt wurde. In den letzten Jahren wird die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse teilweise auch durch die Röntgenfluoreszenzanalyse ersetzt, welche direkt ohne Abtrennung der Spaltprodukte ausgeführt werden kann. Nach dem Auflösen der bestrahlten Brennelemente wird häufig auch eine Bestimmung des Abbrandes gefordert, welcher entweder über die Isotopenzusammensetzung der schweren Elemente errechnet oder über eine Bestimmung einzelner Spaltprodukte (Nd-148, Ce-144) ermittelt wird. Als "In-line"-Methode wird in Wiederaufbereitungsanlagen gerne die γ -Absorptiometrie eingesetzt, bei welcher durch Verwendung der "Absorptionskantenmethode" die Spezifität des Verfahrens erheblich gesteigert werden kann /8/. Für die Endproduktanalyse der Wiederaufbereitungsanlagen werden die gleichen Verfahren benutzt, die auch zur Charakterisierung der Brennstoffe beim Eingang in die Brennelementfabrikationsanlagen verwendet werden.

Abfall

Besondere Schwierigkeiten bereitet die Bestimmung der Kernbrennstoffe in Abfällen der Brennelementfabrikationen und in den Wiederaufbereitungsanlagen. Häufig werden die Kernbrennstoffgehalte der Abfallbehälter nur über eine grobe Schätzung ermittelt. Insbesondere aus Gründen der Spaltstoffüberwachung ist man in den letzten Jahren dazu übergegangen, genauere Bestimmungsverfahren einzusetzen, wobei häufig zerstörungsfreie Methoden benutzt werden (Messung der γ -Strahlung, Neutronenaktivierung und ähnliches).

Bisherige Erfahrungen

Die wesentlichsten Verfahren, die zur Bestimmung von Uran und Plutonium in Kernbrennstoffen verwendet werden, sind in der Tabelle 1 zusammengestellt und die Punkte, an denen die einzelnen Methoden eingesetzt werden, sind in der Abbildung 1 mit den laufenden Nummern des Verfahrens gekennzeichnet. Die angegebenen Preise beruhen auf internen Preislisten von 7 europäischen Laboratorien (Ende 1973) und gelten für die Ausführung jeweils einer Analyse in einer Serie von mindestens 5 Analysen des gleichen Auftraggebers.

Die Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Methoden, ihrer Genauigkeit und ihrer Richtigkeit ist ein extrem schwieriges Problem. Es beeinflusst aber unmittelbar und in einem sehr hohen Maße den Erfolg und den Umfang von Überwachungsmaßnahmen - etwa im Sinne des Atomwaffensperrvertrages - und die in den Verträgen über den Verkauf von Spaltstoffen enthaltenen Absätze bezüglich der zulässigen Unsicherheit der Mengenbestimmung. Die in der Tabelle 1 angegebenen Genauigkeiten beruhen auf Literaturangaben, Mitteilungen verschiedener Laboratorien, den Ergebnissen von Interlaboratoriumsvergleichsexperimenten und Absender/Empfänger-Vergleichsanalysen. Die unteren Grenzwerte lassen sich in der Regel nur für reine Substanzen unter idealen Bedingungen in Laboratorien mit langjähriger Erfahrung und hochqualifiziertem Personal erreichen. Im Routinebetrieb unter realistischen Bedingungen und an unreinen Proben lassen sich diese Werte keineswegs realisieren. Auch geben die unteren Grenzwerte in der Regel Reproduzierbarkeiten und nicht wirkliche Genauigkeiten wieder. Die hinter der Bezeichnung "meist" angegebenen Werte erscheinen für den Routinebetrieb realistischer, allerdings kann man auch diese Werte in der Regel nur dann erreichen, wenn geeignete Standards und gut eingearbeitetes Personal zur Verfügung stehen. Für verunreinigte Materialien ist gegebenenfalls mehr mit den oberen Grenzwerten zu rechnen. Zuverlässige Angaben über die normalerweise erreichten Analysege-

nauigkeiten lassen sich nur durch sorgfältig angelegte Interlaboratoriums-vergleichsexperimente und allenfalls durch Absender/Empfänger-Vergleichsanalysen gewinnen, wobei sehr darauf zu achten sein wird, daß die Daten an realistischen Proben unter Routinebedingungen gewonnen werden. Keineswegs dürfen die Ergebnisse der diese Bedingungen oft nicht erfüllenden Qualifikations- und Kontrollprogramme kritiklos zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Methoden im Routinebetrieb herangezogen werden.

Aus der Beteiligung an zahlreichen Interlaboratoriumsvergleichstesten ergibt sich heute die folgende Bilanz:

1. Die Probenahme und die Lagerung der Proben beeinflussen das Analysenergebnis stark. Nur wenn repräsentative Proben aus gut homogenisiertem Material gewonnen werden, und wenn diese zum Zeitpunkt der Analyse noch repräsentativ sind, sind richtige Analysen überhaupt möglich. Für einen Teil des nuklearen Materials ist dieses relativ gut zu erreichen. So für Thoriumdioxid, U_3O_8 und für Plutoniumdioxid, sofern dieses bei Temperaturen von über $500^{\circ}C$ geglüht worden ist. Ferner für metallisches Uran, für metallisches Plutonium - wenn es unter Inertgasatmosphäre gelagert wird - sowie für einige Legierungen. Demgegenüber zeigen Lösungen, insbesondere konzentriertere Lösungen, schwach geglühte Oxide, Karbide, Metallpulver und Uranoxide (mit Ausnahme von U_3O_8) häufig erhebliche Instabilitäten, welche einen Versand der Proben bzw. eine Lagerung für eine spätere Schiedsanalyse erschweren oder gar unsinnig erscheinen lassen. In einigen Fällen kann man solche Materialien stabilisieren, etwa indem man Lösungen mit starker Salpetersäure verdünnt, indem man die Proben in Glasampullen einschmilzt, oder indem man definierte Teilproben in Glas- bzw. Aluminiumkapseln einwiegt und eintrocknet. Auch kann man die Proben für eine spätere massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse vorbereiten, indem man definierten Teilproben Spike-Lösungen zusetzt.
2. Für reine und stabile Produkte lassen sich Analysengenauigkeiten von 1σ Standardabweichung zwischen 0,1 und 0,3 % erreichen. Bei anderen Produkten liegen die erreichbaren Analysengenauigkeiten je nach Art der Probe und des Analysenverfahrens deutlich schlechter. Ein gewisser Extremfall ist die Bestimmung von Uran und Plutonium am Eingang einer Wiederaufbereitungsanlage. Hier liegt das Material in einer Lösung vor, welche alle Spaltprodukte enthält und sich sehr stark autoradiolytisch zersetzt. In zwei Großexperimenten (JEX-70 und IDA-72) /9/ wurde

derartiges Material bis zu 22 verschiedenen Laboratorien verteilt. Obgleich die Proben vor der Verteilung mit 5 M HNO_3 um den Faktor 250 verdünnt worden sind, und die Proben durch den Zusatz von Pu-242- und U-235-Spike stabilisiert worden waren, und obgleich einige der beteiligten Laboratorien gar keine Analysenresultate abgegeben haben, und etwa 10 % der Analysenwerte als Ausreißer nicht berücksichtigt wurden, ergab sich für die Uranbestimmung eine relative Standardabweichung (1σ) von 0,75 und für die Plutoniumbestimmung eine solche von 0,7 %. Einige Laboratorien analysierten auch ungespikete Proben und führten selber die Isotopenverdünnungsanalyse durch. Für die ungespiketen aber verdünnt versandten Proben ergab sich bei einer Beteiligung von 11 Laboratorien beim Uran eine relative Standardabweichung zwischen den Laboratorien von $1 \sigma = 1 \%$ und beim Plutonium gleichfalls eine relative Standardabweichung von $1 \sigma = 1 \%$, wobei allerdings 40 % der Analysenwerte als Ausreißer erkannt und ausgeschlossen werden mußten, was ein kaum zulässiges Verfahren darstellt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß die Analyse heißer Proben zur Zeit keineswegs so gut beherrscht wird, wie auf Grund der Reproduzierbarkeit innerhalb der einzelnen Laboratorien zu erwarten sein sollte.

3. In der letzten Zeit sind gelegentlich Analysenvergleichsergebnisse publiziert worden, welche sehr hohe Genauigkeiten ergaben. Diese Ergebnisse wurden aber an reinen Metall- bzw. hochgeglühten Oxiden gewonnen und sind für andere Stoffe nicht relevant.
4. Die massenspektrometrische Isotopenanalyse liefert gute und sichere Ergebnisse. Isotopenverhältnisse von 1 : 1 lassen sich sicher mit einer Genauigkeit von $1 \sigma = 0,2 \%$ bestimmen. Isotopenverhältnisse von 1 : 100 mit Sicherheit besser als auf $1 \sigma = 1 \%$. Für die Spaltstoffkontrolle und für die Bestimmung des materiellen Wertes des Materials sind das voll ausreichende Genauigkeiten.
5. Über die bei der Bestimmung von Spurenverunreinigungen erreichbaren Genauigkeiten herrschen völlig unsichere Vorstellungen. Versuche, hierfür einen größeren Interlaboratoriumsvergleich durchzuführen, sind bisher fehlgeschlagen. Vorstellungen erhält man allenfalls aus den vorliegenden doppelten Analysenergebnissen von Absendern und Empfängern von Kernbrennstoffen, wobei man sich aber in der Regel damit begnügt, festzustellen, daß die Anteile an Verunreinigungen unterhalb der nach

den Spezifikationen zulässigen Werten liegen, ohne daß man genauer angibt, welche Werte echt gemessen worden sind. Soweit Werte angegeben wurden, sind Abweichungen von einigen 10 bis einigen 50 % durchaus üblich. Im Bereich der Nachweisgrenze können auch Abweichungen von einigen 100 % auftreten.

6. Für die Bestimmung von Urankonzentrationen und Uranisotopenzusammensetzungen stehen heute beim National Bureau of Standards hinreichend gute Standards in hinreichender Anzahl zur Verfügung. Auch für die Bestimmung von Plutoniumkonzentrationen sind Standards in Form von Plutoniummetall und Plutoniumsulfat verfügbar. Neuerdings gibt es drei verschiedene Isotopenstandards für Plutonium mit etwa 8, 12 und 18 % Pu-240, was den heute handelsüblichen Plutoniumsorten entspricht. Für die Bestimmung von Verunreinigungen in der Urandioxidmatrix oder in der Plutoniumdioxidmatrix fehlen bisher geeignete Standards völlig.

Ausblick

Auch in der Zukunft wird man sich in erster Linie darum bemühen, die heute üblichen Verfahren für die Kernbrennstoffanalyse zu vereinfachen und zu verbilligen. Die Automatisierung mag ein guter Weg dazu darstellen. Erste Ansätze zur Automatisierung insbesondere im Bereich der Röntgenfluoreszenzanalyse und im Bereich der Massenspektrometrie sind im Kernforschungszentrum Karlsruhe erkennbar geworden /10/. Betriebserfahrungen stehen aber noch weitgehend aus. Was die Kernbrennstoffe betrifft, so ist zu erwarten, daß vorläufig noch oxidische Kernbrennstoffe vorherrschend sein werden, wobei allerdings karbidische Kernbrennstoffe in Zukunft mehr an Bedeutung gewinnen werden.

Zerstörungsfreie Methoden und In-line-Verfahren werden gleichfalls bei dem Betrieb von Kernbrennstoffverarbeitungsanlagen an Bedeutung gewinnen, obgleich sie die direkten chemischen Analysenverfahren natürlich nie voll und ganz ersetzen werden. Der Zeitpunkt, zu dem vollautomatische Analysensysteme vorliegen werden, ist noch nicht zu erkennen. Der ideale Analysenautomat, die "Black Box", wird im Bereich der Kernbrennstoffanalytik noch lange Zeit ein Wunschtraum sein.

Literatur

- /1/ R.J. Jones (ed.): "Selected Measurements for Uranium and Plutonium in the Nuclear Fuel Cycle", TID 7029 (1963), 2nd Ed. by Rodden (1972), vgl. NBL-231 (1966)
- /2/ IAEA Wien "Analytical Chemistry of Nuclear Fuels", STI/PUB/337 (1972) und "Analytical Methods in the Nuclear Fuel Cycle" STI/PUB/291 (1972)
- /3/ J. Korkisch: in Fresenius (ed.). Handbuch der analytischen Chemie F. Hecht III. Teil, Band VI b8: "Uran" Springerverlag 1972 H. Sorantin (Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden)
- /4/ A. v. Baeckmann: "Analytische Chemie des Plutonium" in Gmelins E. Mainka Handbuch der anorganischen Chemie, Band 8, Teil A 2 Transurane, Seite 119ff, Verlag Chemie 1973
- /5/ K.H. Neeb: "Probleme der Kernbrennstoffanalyse" in Fortschritte W. Gebauhr der chemischen Forschung 12, 622 (1969)
- /6/ A. v. Baeckmann: "Destructive Analysis of Nuclear Materials for Safeguards" ESARDA Symposium Rom 7.-8.3.1974
- /7/ T.M. Florence (ed.): "Proceedings of a Symposium on the Analytical Chemistry of Uranium and Thorium" AAEC/TM 552 Sydney (1970)
- /8/ O. Cristallini: "Bestimmung von Uran in wässrigen Lösungen E. Gantner mittels γ -Absorptiometrie", KFK 1703 (1972) A. v. Baeckmann
- /9/ R. Kraemer: JEX-70, KFK-1100 (1971) und IDA-72 KFK-1905 W. Beyrich (in Druck, 1974) E. Drosselmeyer
- /10/ Projekt Spaltstoff- Jahresbericht 1971, KFK 1618 (1972) flußkontrolle: Jahresbericht 1972, KFK 1852 (1973)

Tabelle 1: Verfahren zur Bestimmung von Uran und Plutonium im Kernbrennstoffzyklus.

A: Uran

A 1 : Redox-Titration

Reduktion mit Fe-II in H_3PO_4 und Oxidation mit Ce-IV bzw. $K_2Cr_2O_7$

Literatur: Davies und Gray Talanta 11, 1203 (1964)
Eberle et al. NBL-252 (1970) oder SM-133/43 (1970)

Genauigkeit: $1 \sigma = 0,02$ bis $0,5 \%$ meistens $0,2 \%$

Anwendung: Reines Uranmetall, Uranoxide, Urancarbide, Pellets, Coated Particles, Uranerzkonzentrat nach Reinigung, Uranylнитratlösungen

Kosten: 150.- bis 300.- DM

Bemerkung: Sehr häufig angewandtes Verfahren, welches heute meist in der in NBL-252 beschriebenen Form eingesetzt wird.

A 2 : Gravimetrie

Verglühen zu U_3O_8 bei $900^\circ C$. Unter Umständen müssen anwesende Verunreinigungen durch Emissionsspektrometrie oder Atomabsorptionsanalyse gesondert bestimmt werden.

Literatur: Schneider in TID 7029 (1963), 91

Genauigkeit: $1 \sigma = 0,05$ bis $0,3 \%$ meistens $0,15 \%$

Anwendung: Uranmetall, Uranoxid, Uranylнитratlösungen, UF_6 , UF_4 , Urancarbid, Uranerzkonzentrat nach Reinigung.

Kosten: 75.- bis 200.- DM sowie gegebenenfalls 200.- bis 300.- DM für die Bestimmung der zu berücksichtigenden Verunreinigungen

Bemerkung: Sehr häufig angewandtes Verfahren, jedoch nur für reine Uranproben anwendbar.

noch Tabelle 1 A Uran

A 3 : Potentialkontrollierte Coulometrie

Oxidation an der potentialkontrollierten Platin- oder Quecksilber-elektrode nach Vorreduktion.

Literatur: Shults und Thomason Anal. Chem. 35, 921 (1963)
 Milner, Phillips und Fudge Talanta 15, 1241 (1968)

Genauigkeit: $1 \sigma = 0,1$ bis $0,3 \%$ meistens $0,15 \%$

Anwendung: Reines Uranmetall, Legierungen, Uranoxide, Urancarbide, Pellets, Mischoxide und Mischcarbide, Uranyl-nitrat-lösungen. Auch in bestrahlten Brennstoffen nach Abtrennung.

Kosten: reine Lösungen: 100.- bis 150.- DM
 Oxide, Pellets: 200.- bis 300.- DM
 bestrahlte Brennstoffe: ca. 550.- DM

Bemerkung: Vor allem früher häufig angewandtes Verfahren, dessen Bedeutung in den letzten Jahren zurückzugehen scheint.

A 4 : Röntgenfluoreszenzanalyse

Bestimmung über die L-Röntgenlinien des Urans, meistens mit hochdispersiven Kristallspektrometern. Oft wird ein "innerer Standard" (Th, Sr, Y, Pu) zugesetzt. Gemessen werden Lösungen, Schmelzen, Pellets oder Pulver.

Literatur: von Baeckmann IAEA STI/PUB/337 Seite 33 (1972)

Genauigkeit: $1 \sigma = 0,1$ bis $1,2 \%$ meistens $0,8 \%$
 für Verhältnisbestimmungen Th/U bzw. Pu/U im Bereich $1 : 10$ bis $10 : 1$ werden $1 \sigma = 0,1$ bis $0,2 \%$ angegeben.

Kosten: 75.- bis 100.- DM für unbestrahlte Proben
 150.- bis 250.- DM für bestrahlte Proben

Bemerkung: Das Verfahren hat sich in den letzten Jahren vor allem auch zur Betriebsanalyse mehr und mehr durchgesetzt.

noch Tabelle 1 A Uran

A 5 : Massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse

Massenspektrometrische Bestimmung von Isotopenverhältnissen nach spiken der Probe mit einer definierten Menge eines geeigneten Spikes (U-233, aber auch U-235 oder U-238, je nach Art der Probe).

Literatur: Morgan und Rein in TID 7029 (1963)
 Bokelund Eurochemic Technical Report ETR 217 (1967)

Genauigkeit: $1 \sigma = 0,3$ bis 3% meistens $0,7 \%$

Anwendung: Uran in Lösungen bestrahlter Kernbrennstoffe (Dissolverlösungen), uranhaltige Proben und Lösungen

Kosten: einschließlich der Uranisotopenanalyse 450.- bis 850.- DM

Bemerkung: Durch die Zunahme der Zahl der geeigneten Massenspektrometer in den Laboratorien hat das Verfahren in den letzten Jahren verstärkt Anwendung gefunden.

A 6 : γ -Absorptiometrie

Messung der Absorption von Röntgen- oder γ -Strahlen. Teilweise wird die Messung im Bereich der L- bzw. der K-Absorptionskante des Urans ausgeführt.

Literatur: Brauer in TID 7029 (1963), 134
 Cristallini et al. KFK 1703 (1972)

Genauigkeit: $1 \sigma = 0,5$ bis 2% meistens gegen 1%

Anwendung: Uran in Lösungen (Spaltprodukte stören)

Kosten: Das Verfahren ist nur zur Analyse einer größeren Anzahl von Proben geeignet. Die Analyse einzelner Proben rechtfertigt den Aufwand nicht. In größeren Serien: ca. 50.- DM

Bemerkung: Das Verfahren wird als "Inline"-Verfahren eingesetzt.

noch Tabelle 1 A Uran

A 7 : Optische Fluorimetrie

Messung der optischen Fluoreszenz des Urans nach (Natriumfluorid-) Schmelzaufschluß.

Literatur: Booman in TID 7029 (1963), 147
 Baetsle und Demildt IAEA STI/PUB/337 (1972), 27

Genauigkeit: $1 \sigma = 3$ bis 15 %

Anwendung: Uran in Abfallösungen - unter Umständen nach Vorabtrennung

Kosten: 150.- bis 200.- DM, in plutoniumhaltigen Abfällen auch mehr

Bemerkung: Häufig angewandtes Verfahren zur Bestimmung von Uran-spuren. Daneben werden auch colorimetrische Verfahren eingesetzt.

A 8 : Sonstige Methoden

Weniger häufig angewandte Methoden sind:

Colorimetrische Verfahren
 Differentialspektrophotometrie
 EDTA-Titrationen
 Polarographie
 Azidimetrie
 Leitfähigkeits-Dichte-Messung
 Amperostatische Coulometrie
 Kernstrahlenmessung
 Dichtemessung

noch Tabelle 1

B: Uran-Isotopenzusammensetzung

B 1 : Massenspektrometrie

Bestimmung von Isotopenverhältnissen mittels Thermionenmassenspektrometern oder Gasmassenspektrometern.

Literatur: Stevens und Harkness in TID 7029
Interlabtest siehe KFK 1100 (1971)

Genauigkeit: 1σ = für Isotopenverhältnisse zwischen

1 : 10 und 10 : 1	besser als 0,3 %
1 : 10 und 1 : 100	besser als 1 %
1 : 100 und 1 : 1000	besser als 5 %

Anwendung: Isotopenanalyse in allen uranhaltigen Proben

Kosten: 300.- bis 500.- DM

B 2 : γ -Spektrometrie

Direkte Bestimmung von U-235 über die Linie bei 184 KeV in einer bestimmten Uranmenge. Oft werden die Uranfolgeprodukte vor der Bestimmung abgetrennt.

Literatur: Nelson und Rodden in TID 7029 (1963)
von Baeckmann Extn. Bericht 10/66-1 (1966) GfK Karlsruhe

Genauigkeit: 1σ = 1 % bei der Bestimmung von U-235/U-238 in Natururan (1 : 140)

Anwendung: Bestimmung des An- bzw. des Abreicherungsgrades von Uran in reinen Proben

Kosten: 75.- bis 100.- DM

Bemerkung: Einfaches und schnelles Verfahren zur Bestimmung des U-235-Gehaltes. Die übrigen Isotope werden nicht bestimmt.

B 3 : Sonstige Methoden

Weniger häufig angewandte Methoden sind:

Aktivierungsanalyse

α -Spektrometrie

Emissionsspektrometrie

noch Tabelle 1

C: Plutonium

C 1 : Redox-Titration (AgO-Verfahren)

Oxidation des Plutoniums mit AgO zu Pu-VI, Reduktion zu Pu-IV mit geringem Fe-II-Überschuß und Rücktitration des überschüssigen Fe-II mit Ce-IV bzw. $K_2Cr_2O_7$. Endpunkt potentiometrisch bzw. amperometrisch.

Literatur: Corpell und Regnaud Anal. Chim. Acta 35, 508 (1966)
Drummond und Grant Talanta 13, 477 (1966)
Lindner und von Baeckmann KFK 701 (1967)

Genauigkeit: $1 \sigma = 0,06$ bis $0,5 \%$ meistens $0,2 \%$

Anwendung: Plutoniummetall, Plutonium in Lösungen, Plutoniumoxid, Plutoniumcarbid, Mischoxide und Mischcarbide

Kosten: 150.- bis 200.- DM

Bemerkung: Sehr häufig angewandte Methode. Einige Laboratorien verlangen zusätzlich zu den Analysenkosten eine Bearbeitungsgebühr zwischen 50.- und 150.- DM je Sendung.

C 2 : Redox-Titration (Direkt)

Reduktion des Plutoniums zum Pu-III mittels Ti-III oder Jones-Reductor und anschließende Oxidation zu Pu-IV mit Ce-IV bzw. $K_2Cr_2O_7$. Endpunkt potentiometrisch.

Literatur: Chadwick und McGowan P.G. Report 961 (w) 1970
Corpell und Regnaud Analyt. Chim. Acta 27, 36 (1962)

Genauigkeit: $1 \sigma = 0,1$ bis $0,3 \%$ meistens $0,25 \%$

Anwendung: Plutoniummetall, Plutoniumoxid, Mischoxide, Plutonium-nitratlösungen

Kosten: 150.- bis 200.- DM
in bestrahlten Proben ca. 500.- DM

Bemerkung: Jones-Reductoren werden nur noch selten zur Reduktion verwendet.

noch Tabelle 1 C Plutonium

C 3 : Potentialkontrollierte Coulometrie

Reduktion Pu-IV zu Pu-III bzw. Oxidation Pu-III zu Pu-IV an einer potentialkontrollierten Platin- (oder Quecksilber-) Elektrode. Messung der für die Reaktion benötigten Ladung. Die Reaktionen werden in verdünnter H_2SO_4 , HCl, $HClO_4$, bzw. HNO_3 unter Zusatz von Amidosulfonsäure durchgeführt.

Literatur: Shults Talanta 10, 833 (1963) und Anal. Chem. 35, 921 (1963)
Lindner und von Baeckmann KFK 701 (1967)
Phillips und Milner Analyst 94, 833 (1969)

Genauigkeit: $1 \sigma = 0,1$ bis $0,5 \%$ meistens $0,25 \%$

Anwendung: Plutoniummetall, Plutoniumoxid, Mischoxid, Plutonium-nitratlösungen

Kosten: 150.- bis 180.- DM
in bestrahlten Proben ca. 500.- DM

Bemerkung: Die Bedeutung dieser Methode scheint in den letzten Jahren etwas zurückzugehen.

C 4 : Massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse

Bestimmung über Ermittlung der Isotopenzusammensetzung nach Zusatz einer definierten Menge eines geeigneten Spikes (Pu-242 oder Pu-244, aber auch Pu-239 bzw. Pu-240).

Literatur: Webster et al. Anal. Chim. Acta 24, 371 (1961)
Bokelund ETR-217 (1967) und J. Radioanal. Chem. 2, 191 (1969)

Genauigkeit: $1 \sigma = 0,2$ bis 3% meistens $0,7 \%$

Anwendung: Lösungen bestrahlter Kernbrennstoffe (Dissolverlösungen), plutoniumhaltige Lösungen und Substanzen

Kosten: 600.- bis 1000.- DM für Plutonium
ca. 1100.- DM für Uran und Plutonium in der gleichen Probe

Bemerkung: Trotz der hohen Kosten hat dieses Verfahren in den letzten Jahren sehr an Bedeutung gewonnen.

noch Tabelle 1 C Plutonium

C 5 : Röntgenfluoreszenzanalyse

Bestimmung über die L-Röntgenlinien des Plutoniums, meistens mit hochdispersiven Kristallspektrometern. Oft wird die "Innere Standard Technik" unter Verwendung von U oder Th angewandt.

Literatur: Ertel KFK 747, 1121
von Baeckmann IAEA STI/PUB/337 (1972), 33

Genauigkeit: $1 \sigma = 0,1$ bis $1,0 \%$ meistens $0,7 \%$ für Plutoniumkonzentrationen und $0,1$ bis $0,2 \%$ für Pu/U-Verhältnisse

Anwendung: Plutoniumhaltige Lösungen - auch Lösungen bestrahlter Kernbrennstoffe. Mischoxide

Kosten: für 8,7 inaktive bzw. schwachaktive Lösungen 100.- bis 130.- DM
für 8,7 inaktive bzw. schwachaktive Festkörper 120.- bis 150.- DM
für hochaktive Lösungen bis 300.- DM

Bemerkung: Obgleich diese Methode erst seit wenigen Jahren eingeführt ist, hat sie sich wegen ihrer Einfachheit in zahlreichen Laboratorien durchgesetzt.

C 6 : Gravimetrie

Verglühen zu PuO_2 bei 1100 bis 1250°C und auswiegen. Eventuell anwesende nichtflüchtige Verunreinigungen müssen getrennt bestimmt werden.

Literatur: Lindner und von Baeckmann KFK 701 (1967)
McGowan, Johnson und Swinburn IAEA STI/PUB/291 (1972), 3

Genauigkeit: $1 \sigma = 0,05$ bis $0,2 \%$ meistens $0,1 \%$

Anwendung: Nur für reine Proben. Plutoniumoxalat, Plutoniumoxid, Plutoniummetall, Plutoniumnitratlösungen

Kosten: ca. 100.- DM sowie ca. 300.- bis 500.- DM falls die nichtflüchtigen Verunreinigungen bestimmt werden müssen

Bemerkung: Obgleich gegen diese Methode viele Bedenken erhoben wurden, hat sie sich in den letzten Jahren in mehreren Laboratorien sehr bewährt.

noch Tabelle 1 C Plutonium

C 7 : Spektralphotometrie

Messung der Eigenfärbung des Plutoniums in Lösungen bzw. Messung der Färbung organischer Farbkomplexe der Pu-IV.

Literatur: Phillips Analyst 83, 75 (1958), P.G. Report 290 (w) 1962/68
Markov IAEA STI/PUB/260 (1970)

Genauigkeit: Differentialspektrophotometrie $1 \sigma = 0,05$ bis $0,2 \%$
meistens $0,1 \%$
Organische Farbkomplexe $1 \sigma = 3$ bis 10%

Anwendung: Reine Lösungen von Plutoniummetall, Plutoniumoxid oder Plutoniumnitrat,
kleine Plutoniummengen in Abfallösungen nach chemischer Abtrennung

Kosten: für reine Lösungen 100.- bis 300.- DM
für Abfallösungen bis 500.- DM

Bemerkung: Es werden zahlreiche organische Farbkomplexbildner verwendet, die teilweise sehr unspezifisch sind.

C 8 : α -Zählung

Messung der α -Aktivität des Plutoniums nach seiner Abtrennung bei bekannter spezifischer α -Aktivität des vorliegenden Plutoniums.

Literatur: Moore und Hudgens Anal. Chem. 29, 1767 (1957)

Genauigkeit: $1 \sigma = 1$ bis 3% bei reinen Lösungen
5 bis 20% in Abfallösungen

Anwendung: Plutoniumhaltige Lösungen und Substanzen, Abfallösungen, Lösungen bestrahlter Brennelemente (Dissolverlösungen)

Kosten: 100.- bis 400.- DM
in bestrahlten Proben bis 500.- DM

Bemerkung: Die spezifische α -Aktivität des Plutoniums (d.h. seine Isotopenzusammensetzung) muß bekannt sein. Das Verfahren wird zur Betriebsanalyse in Wiederaufarbeitungsanlagen eingesetzt.

noch Tabelle 1 C Plutonium

C 9 : Sonstige Methoden

Weniger häufig angewandte Methoden sind:

Aktivierungsanalyse
 γ -Spektrometrie
 γ -Absorptiometrie
 Polarographie
 EDTA-Titrationen

D: Plutonium-Isotopenzusammensetzung

D 1 : Massenspektrometrie

Bestimmung von Isotopenverhältnissen mittels Thermionenmassenspektrometrie.

Literatur: Bokelund ETR-250 (1969)

Interlabtest siehe KFK 1100 (1971)

Genauigkeit: 1 σ für Isotopenverhältnisse zwischen

1 : 10 und 10 : 1 besser als 0,5 %

1 : 10 und 1 : 100 besser als 1 %

1 : 100 und 1 : 1000 besser als 5 %

Anwendung: Isotopenanalyse in allen plutoniumhaltigen Proben

Kosten: 440.- bis 650.- DM

Bemerkung: Viele Laboratorien ziehen die α -Spektrometrie zur Pu-238-Bestimmung vor.

D 2 : α -Spektrometrie

Elektrodeposition des abgetrennten Plutoniums und Messung des α -Spektrums.

Literatur: Interlabtest siehe KFK 1100 (1971)

Genauigkeit: 1 σ = 1 - 2 %

Anwendung: Pu-238-Bestimmung in allen Plutoniumproben

Kosten: 100.- bis 250.- DM

Bemerkung: Nur Bestimmung von Pu-238-Gehalten (und Pu-236).
 Das Pu-239/Pu-240-Verhältnis muß bekannt sein.

noch Tabelle 1 D Plutonium

D 3 : Sonstige Methoden

Weniger häufig angewandte Methoden sind:

γ-Spektrometrie

Aktivierungsanalyse

Emissionspektrometrie

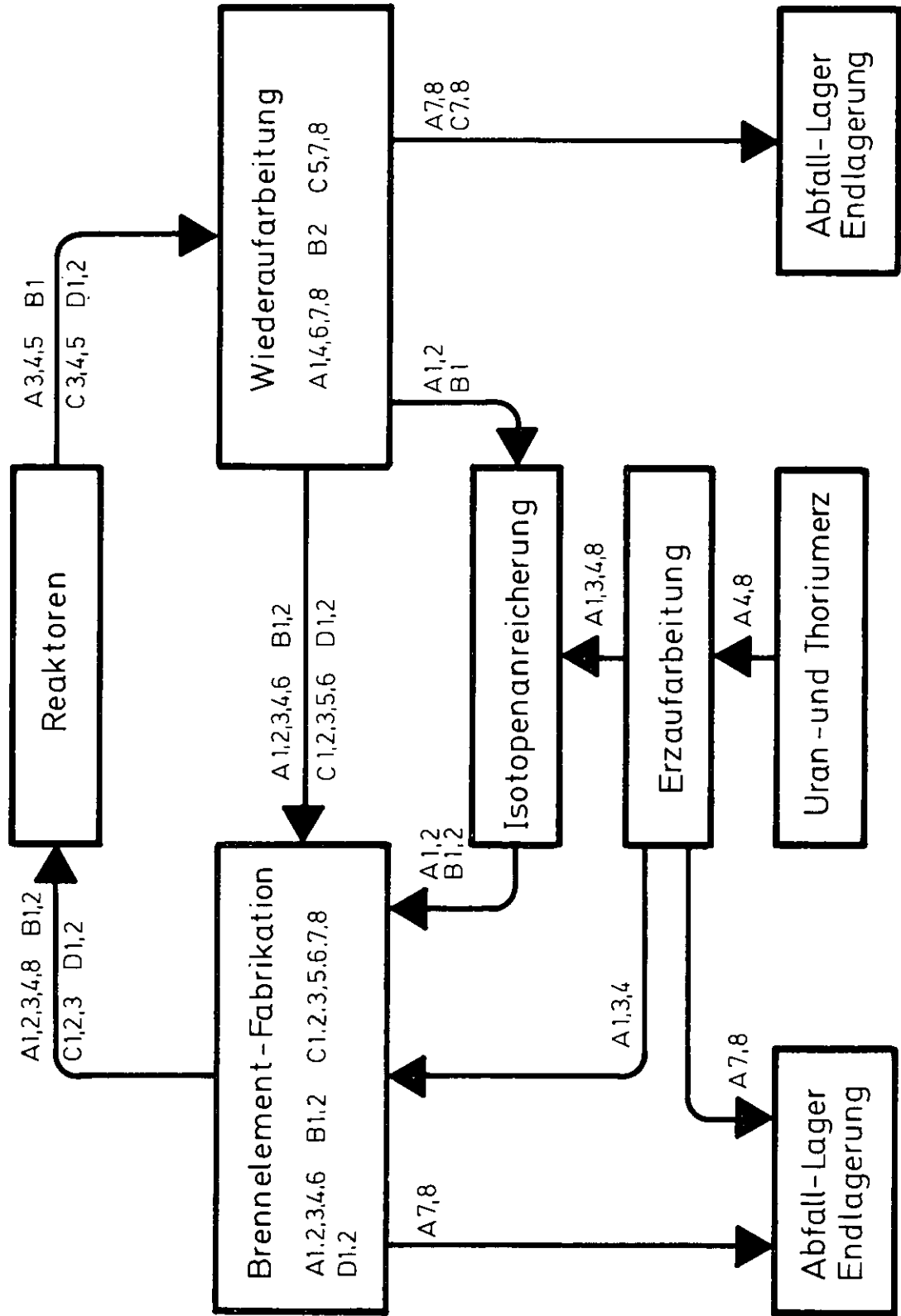


Abb. 1 : Anwendung chemischer Analysenverfahren im Kernbrennstoffzyklus

Zur Bestimmung von ^{89}Sr und ^{90}Sr bei der Entwicklung von HTR-Brennelementen und von Jod bei Ausbreitungsversuchen

M.Stoeppler, K.May, W.Matthes

Zentralinstitut für Analytische Chemie, Kernforschungsanlage
Jülich GmbH

Einleitung

Im Rahmen der Aufgaben des Zentralinstituts für Analytische Chemie liegt ein wesentlicher Schwerpunkt der Arbeiten unserer Abteilung bei kerntechnischen Projekten.

In enger Zusammenarbeit mit den maßgeblich an der Entwicklung von Hochtemperaturreaktoren beteiligten Instituten sind laufend analytisch-chemische Arbeiten erforderlich; über die Radiostrontiumbestimmungen soll anschließend eingehend berichtet werden.

Weiter werden fernbediente Arbeiten in einer selbstentwickelten Blei-Analysenzelle durchgeführt, die ebenso die Vorbereitung von Kernbrennstoffproben zur massenspektrometrischen Abbrandbestimmung /1/, die Anpassung konventioneller Methoden anderer Abteilungen des Instituts an die besonderen Bedingungen der Analytik radioaktiver Materialien, wie die Erprobung spezieller Trennverfahren und die Herstellung von Eichpräparaten usw. umfassen.

Ergänzende Arbeiten hierzu werden mit Radiotracern und auch mit Tritium /2/ durchgeführt; sie dienen ebenso der Überprüfung bekannter wie der Entwicklung neuartiger Verfahren /3,4,5/ und darüber hinaus zu Studien zur Kinetik und zum Reaktionsmechanismus z.B. extraktionschromatographischer Methoden mit neu von uns eingeführten Trägermaterialien. /6,7/

Mit der Spektralphotometrie (Kolorimetrie) beteiligen wir uns an Untersuchungen zur Klärung grundlegender Phänomene bei der Ausbreitung und Ablagerung radioaktiver Stoffe. Das in diesem Zusammenhang zur Ermittlung einer Reihe wichtiger Parameter bei der Jodfreisetzung entwickelte Verfahren soll ebenfalls vorgestellt werden.

Mit der Atomabsorptionsspektrometrie, die mit der Flamme und flammenlos betrieben wird, führen wir Analysen ebenso für eine Reihe kerntechnischer wie nicht nuklearer Arbeiten durch. Da der Schwerpunkt der Arbeiten mit der flammenlosen Atomabsorptionsspektrometrie in der Analytik biochemischer Matrices und hier im wesentlichen bei umweltbezogenen Aufgabenstellungen liegt, wird in einem gesonderten Beitrag über einige bisherige Ergebnisse und Erfahrungen berichtet.

Radiostrontiumanalytik

Wenden wir uns nun der näheren Erläuterung der Arbeiten zur Analytik von ^{89}Sr und ^{90}Sr zu:

Die Kernforschungsanlage Jülich beschäftigt sich schon seit einigen Jahren intensiv mit Entwicklungsarbeiten für gasgekühlte, graphitmoderierte Kernreaktoren. Ein Schwerpunkt ist dabei die Entwicklung kugelförmiger Brennelemente nach der Konzeption von SCHULTEN und Mitarbeitern.

Im Rahmen dieser Arbeiten ist neben einer Reihe technisch-physikalischer Parameter die detaillierte Kenntnis von Profilen bei der Spaltproduktfreisetzung von elementarer Bedeutung.

In umfangreichen Einzelbestimmungen in Kernreaktoren verschiedenen Typs und mit Brennelementen das im Spätjahr 1966 erstmals kritisch gewordenen AVR wurden hierzu schon zahlreiche Daten ermittelt.

Die zu untersuchenden Brennelemente sind dabei stets so aufgebaut, daß die Zone, in der sich der Kernbrennstoff in Form pyrokohlenstoffbeschichteter Brennstoffteilchen befindet, nach außen durch eine mehrere Millimeter starke Kugelschale aus nuklearreinem Graphit abgeschirmt wird.

Das Rückhaltevermögen der Pyrokohlenstoffschicht der beschichteten Partikeln ist begrenzt: Vor allem die Spaltnuklide ^{137}Cs , ^{140}Ba , ^{90}Sr , ^{89}Sr und (in etwas geringerem Umfang) ^{131}I können diese Schicht durchdringen und in die Graphithülle eindiffundieren. Teilweise passieren sie auch diese Kugelschale und führen so zu einer mehr oder weniger starken Kontamination des Kühlgases, falls nicht spezielle Maßnahmen - wie z.B. im Vortrag von Herrn Hilpert beschrieben - den Wirkungsgrad der innersten Schutzschichten erhöhen.

Es liegt auf der Hand, daß ein maximales Rückhaltevermögen des Gesamtbrennelements unter den Bedingungen des Leistungsbetriebs angestrebt wird. Die Brennelemententwicklung erfordert daher eine große Zahl von Bestrahlungsexperimenten, deren Ergebnisse danach sehr sorgfältig ausgewertet werden müssen.

Die Verfügbarkeit hochauflösender Ge(Li)-Detektoren hat für Gammastrahler die bis dahin erforderliche chemische Trennung zur quantitativen Bestimmung entbehrlich gemacht. Lediglich die reinen β -Strahler Strontium-89 und Strontium-90 erfordern zur exakten und hochempfindlichen Messung chemische Trennschritte. Da klassische Spaltprodukttrennungen aus diesen Gründen heute nicht mehr nötig sind, mußten zur raschen Abtrennung des Radiostrontiums von Spalt- und Aktivierungsprodukten neue, vereinfachte Methoden entwickelt werden, um in der Routine mit einem Minimum an Arbeitszeit eine maximale jährliche Probenzahl untersuchen zu können.

Wir konnten diese Verfahren bei der fortlaufenden Verarbeitung sehr verschiedenartig zusammengesetzter Proben laufend überprüfen und verbessern.

Anschließend wird über die einzelnen Entwicklungsstufen berichtet und der gegenwärtige Stand erläutert.

Entwicklung von Aufschluß- und Trennmethoden

Bei Beginn der Entwicklung eines analytischen Verfahrens zur Bestimmung des Radiostrontiums im Rahmen des sog. HTRB-Projekts - die unter starkem Termindruck erfolgen mußte, da die Bestrahlungsversuche der zu untersuchenden Materialien teilweise bereits beendet waren - stand fest, daß zunächst im wesentlichen zwei Probentypen anfallen würden: 1) hochaktive Graphitproben aus Brennelementumhüllungen und 2) alkalische bzw. saure Waschlösungen mit denen die Innenseiten der jeweiligen Stahl-Bestrahlungskapsel des Experiments behandelt worden waren.

Als zeitbestimmender Schritt erwies sich dabei der Aufschluß der Graphitproben für das Radiostrontiumprofil. Es gelang jedoch, ein den Anforderungen entsprechendes Verfahren zu entwickeln. Dabei wurde der Graphit in einer geschlossenen Apparatur im Sauerstoffstrom verbrannt, so daß relativ große Probenzahlen mit einem Mini-

mum an Zeitaufwand durchgesetzt werden konnten. /8/

Hierbei war jedoch eine Nachbehandlung der Apparatur nach Lösen der Probenasche in Salzsäure-Flußsäure erforderlich. Dieser Aufschluß wurde bei den bis 1972 in Form von Tabletten vorliegenden Proben mit gutem Erfolg in der Routine eingesetzt.

Die anschließend mit Aliquots der Aufschlußlösung durchgeführte Trennung erforderte zunächst eine exakte Volumeneinstellung bzw. Wägung der Gesamtprobe.

Im Entwicklungsstadium konnte mit DOWEX 1x8 in der Hydroxid- und später der Sulfidform eine sehr gute Abtrennung aller vorhandenen Spalt- und Aktivierungsprodukte erzielt werden, wobei für ^{137}Cs und ^{140}Ba jedoch noch Fällungsschritte erforderlich waren. /9,10/ in der Routine erwies sich dann eine im Prinzip ähnliche, in der Technik aber konventionellere, Trennung unter Verwendung des Eppendorf-Mikrolitersystems als im Wirkungsgrad nahezu gleichwertig und in der Handhabung weniger anspruchsvoll. /11,12/ Trotz des hierbei möglichen hohen täglichen Probendurchsatzes erwiesen sich die maximal nötigen 10 Einzel-Trennschritte auf die Dauer als problematisch, da gute Ergebnisse nur bei sehr sorgfältigem Arbeiten erzielt werden konnten. Es wurden daher Untersuchungen begonnen, das Verfahren so weit zu vereinfachen, daß auch ein Einsatz radiochemisch weniger erfahrener Mitarbeiter ohne Verlust an Reproduzierbarkeit und Richtigkeit möglich sein sollte. Es bestand die Hoffnung, dieses Ziel durch ein sehr vereinfachtes und im wesentlichen einstufiges Verfahren mit ionenaustauschenden Materialien zu erreichen.

Seit 1969 wird die gut reproduzierbare und rasche Ausbeutebestimmung unverändert nach einem komplexometrischen Verfahren (Indikator Phthaleinpurpur) mit halbautomatischen Kolbenbüretten durchgeführt. Seit 1970 erfolgt die Messung von ^{89}Sr und ^{90}Y ($=^{90}\text{Sr}$) mit Hilfe des Cerenkov-Effekts im Flüssigscintillationszähler.

Nachdem aufgrund einer geänderten Probenahmetechnik statt Graphittabletten praktisch nur noch Graphitgranulat und aus zusätzlich an anderer Stelle begonnenen plate-out Experimenten Aktivkohle untersucht werden sollte, erwies sich das bisherige Aufschlußverfahren als überfordert, es mußte überarbeitet werden, so daß

im oben dargelegten Konzept ein modifiziertes Gesamtverfahren angestrebt wurde. Die Ergebnisse unserer Studien und das resultierende Verfahren sollen anschließend beschrieben werden.

Das modifizierte Verfahren

Die Vorarbeiten für eine verbesserte Version des Ionenaustauschverfahrens begannen Anfang 1971, für den vereinfachten Aufschluß Ende 1971. Heute ist das Routineverfahren in wesentlichen Punkten verbessert. Zunächst ist in Abb. 1 das Gesamtschema angegeben, das auch die möglichen Varianten enthält.

Der Aufschluß erfolgt jetzt durch Zugabe von ca. 600 mg $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -Träger direkt zur Probe, wobei das Strontiumnitrat wesentlich zum Aufschluß beiträgt und beim Lösen der Probenasche mit Salzsäure kein Flußsäurezusatz mehr nötig ist./13/ Die einfache Apparatur ist in Abb. 2 gezeigt. Versuche zur Ermittlung von Radiostrontiumverlusten in Abb. 3.

Weiter wurden normierte Eichproben durch Eindiffundieren von trägerfreiem ^{89}Sr in Graphittabletten (1000°C Zeit: bis zu 72 h) hergestellt und die Wiederfindungsrate des Gesamtverfahrens ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 wiedergegeben.

Im Gegensatz zum ursprünglichen Verfahren kommt diese Version ohne Volumeneinstellung aus, da der Analysenwert sich direkt auf die Ausbeutebestimmung und das entsprechende Aliquot für die Radiostrontiumbestimmung bezieht. Es ist lediglich die genaue Kenntnis des realen Volumens der verwendeten Eppendorfpipetten erforderlich.

Für die eigentliche Trennung sind die Trennsäulen entscheidend; Die erste Stufe besteht stets aus Kalium-hexacyano-kobaltII ferrat II (KCFC) das eine hohe Selektivität für Cäsium besitzt. In Vorversuchen mit wechselnden KCFC-Mengen sowie trägerfreiem ^{137}Cs und mit steigenden Cs-Trägermengen wurde beobachtet, daß sich durch Trägerzusatz die Dekontaminationswerte deutlich steigern lassen. Im praktischen Verfahren und mit etwas größeren Säulen als zunächst vorgesehen, konnte ein guter DK-Wert für ^{137}Cs erreicht werden, der in allen Fällen für sichere Ab-

Abb. 1

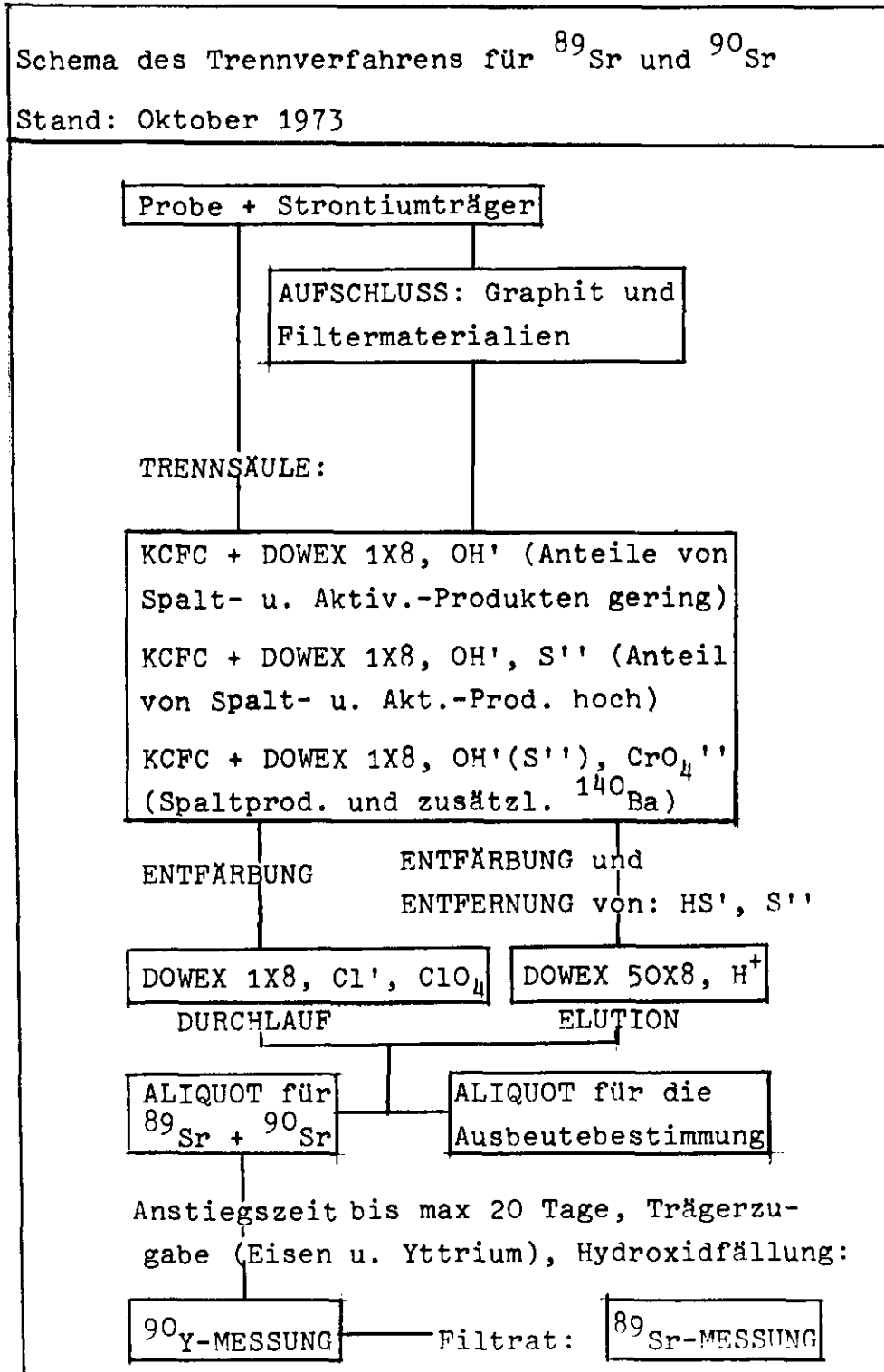


Abb. 2

Apparatur zum pyrolytischen Aufschluß von Graphitproben

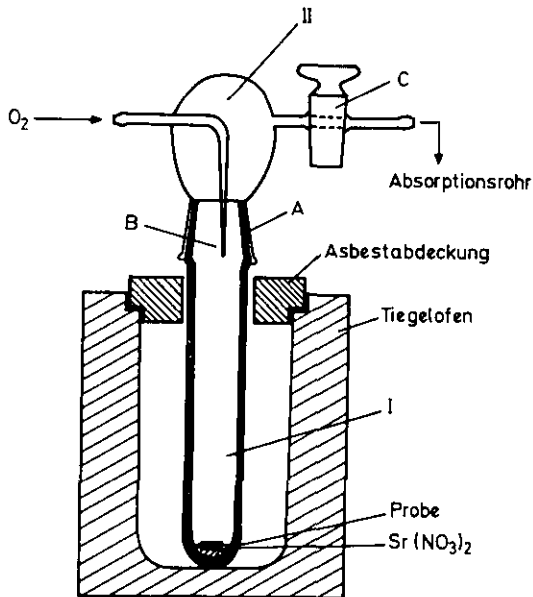


Abb. 3

Radiostrontiumverluste beim Aufschluß⁺⁾

I Graphitgranulat

Versuchszahl	Mittelwert (%)	Spannweite (%)
7	0,9	0,5 - 1,2

II Graphittabletten

6	0,5	0,3 - 0,9
---	-----	-----------

⁺⁾ ermittelt mit Proben bekannten ^{89}Sr -Gehalts

Abb. 4

Ermittlung der WIEDERFINDUNGSRATE (Richtigkeit) des Verfahrens mit ^{89}Sr und Graphitproben. Therm. Vorbehandlung bei 1000°C und bis zu 72 Stunden.

Verfahren: Das ab Mitte 1972 eingesetzte Routine-Verfahren mit Glühaufschluß und Kombinationssäule

Vers. % von Ausg.-Akt.

01	98.5
02	94.1
03	101.1
04	98.2
05	94.8
06	101.0
07	98.0
08	104.6
09	92.7
10	98.0
11	101.1
12	92.0
13	99.0
14	100.9
14	100.4

Mittelwert: 98.3%

Rel. Standard-Abw.: 3.5%

Spannweite (range): 12.6%

Alle Werte wurden mit einer konstanten Menge ^{89}Sr -Eichlösung (AMERSHAM) ermittelt

trennung ausreichte.

In Abb. 5 sind die erzielbaren Dekontaminationsfaktoren des Gesamtverfahrens zusammengestellt. Die tabellierte Werte stellen in allen Fällen untere Grenzwerte dar und werden häufig in der Routine noch deutlich übertroffen.

Als normalerweise ausreichende Kombination kann KCFC und Dowex 1x8 in der Hydroxidform mit einem geringem Anteil an Sulfid angesehen werden. Bei nur kurzen Kühlzeiten und einer frühzeitigen Radiostrontiumbestimmung ist die Abtrennung von ^{140}Ba ebenfalls mit der Säulenkombination KCFC/DOWEX 1x8 Hydroxid/Sulfid und zusätzlich einer Chromatstufe möglich. Bei Cerenkovmessungen müssen Löschanstätze abgetrennt werden, was ebenfalls durch eine einfache Säule (z.B. DOWEX 50x8) durchgeführt werden kann. Meistens kann durch Kombination zweier einfacher und leicht zu präparierender Säulen die Probe ohne jede weitere Operation so weit dekontaminiert werden, daß das Radiostrontium in über 95%-iger radiochem. Reinheit im Effluenten vorliegt.

Wenn man von stets gleichbleibenden Lösungsmengen ausgehen kann, ist durch diese Technik auch eine Automatisierung unter Verzicht auf eine Ausbeutebestimmung möglich. Seit Anfang 1973 ist das beschriebene modifizierte Verfahren im Routineeinsatz und ergibt eine Reproduzierbarkeit von 1 % während das bis Mitte 1972 eingesetzte Verfahren Werte von 3,5 % selten unterschritt. Unter der Voraussetzung ausreichender Aktivität kann das Verfahren somit Gesamtfehler von <5 % erreichen, man kann es also als ausgesprochenes Präzisionsverfahren bezeichnen.

Die Entwicklungsarbeiten werden jedoch fortgesetzt. Ziel ist die Erweiterung des Anwendungsbereichs auf sehr schwach radioaktive Wasserproben, allgemeine Standardisierung und weitere Vereinfachung der Säulen, bzw. Entwicklung noch günstigerer Kombinationen für vielfältige Einsatzmöglichkeiten. Der Vergleich mit anderen Labors (Ringanalysen) hat gute Übereinstimmung im Rahmen der jeweiligen Fehlerbreite ergeben.

Abb. 5

Dekontaminationsfaktoren des Gesamtverfahrens für die wichtigsten Spalt- und Aktivierungsprodukte (Minimalwerte)

Gesamt- β -Aktivität	$> 1 \cdot 10^4$
^{137}Cs	$> 5 \cdot 10^3$
^{144}Ce	$> 1 \cdot 10^4$
^{233}Pa	$> 1 \cdot 10^4$
^{95}Zr	$> 5 \cdot 10^3$
^{95}Nb	$> 5 \cdot 10^3$
^{59}Fe	$> 2 \cdot 10^4$
^{60}Co	$> 5 \cdot 10^3$
^{103}Ru	$> 1 \cdot 10^3$
^{140}Ba	$> 1 \cdot 10^3$

Einige typische Ergebnisse

Zur Erläuterung des in der Einleitung zum Gesamtkonzept der Entwicklung von Hochtemperaturkernbrennstoffen und Brennelementen Angeführten seien einige typische Ergebnisse von Bestrahlungsexperimenten gezeigt. Sie lassen den hohen Radiostrontiumanteil in Kernbrennstoffhüllen und damit auch die Bedeutung exakter Bestimmungsverfahren zur Beurteilung der Spaltproduktfreisetzung erkennen.

Die Abbildungen wurden vom Institut für Reaktorwerkstoffe bzw. der HTRB-Projektkeitung für diesen Vortrag dankenswerterweise zur Verfügung gestellt und entspringen der Zusammenarbeit zwischen dem IRW mit der Abt. Heiße Zellen und Ihrer Strahlenmeßgruppe und der Abteilung Tracermethoden und Trennverfahren des ZAC in diesem KFA-Projekt.

Abb. 6 zeigt einige typische Radiostrontiumprofile in brennstofffreien Kugelschalen (Experiment TD 2) bei denen die Radiostrontiumwerte über 6-7 Größenordnungen gehen.

In Abb. 7 sind Ergebnisse des Experiments JK3 wiedergegeben, bei dem die Zentraltemperatur statt der geplanten 1400 - 1500°C 1700 - 1900°C betrug. Diese, gegenüber den in der Praxis zu erwartenden Werten starke Erhöhung der Kugeltemperaturen führte dennoch zu akzeptablen Freisetzungsraten für ^{90}Sr und ^{89}Sr , und bestätigt aus dieser Sicht die Konzeption graphitumhüllter, kugelförmiger Brennelemente für Hochtemperaturreaktoren.

Die Analysen konnten wesentlich zur Auswertung von Bestrahlungstests beitragen. Unsere Verfahren dürften somit auch in Zukunft allen Anforderungen bezüglich rascher Verfügbarkeit der Daten, Präzision und Empfindlichkeit bei den HTR-Anschlußprojekten HTB und HHT gerecht werden.

Jodbestimmungen

Seit Frühjahr 1972 sind die Arbeiten zum Verhalten des Jods bei Ausbreitung und Ablagerung im Stadium des Feldversuchs. Da ^{131}J aus Sicherheitsgründen nicht eingesetzt werden kann, müssen diese Experimente mit inaktivem Jod durchgeführt werden.

Wir haben für dieses Projekt, das in Zusammenarbeit mit der

Abb. 6

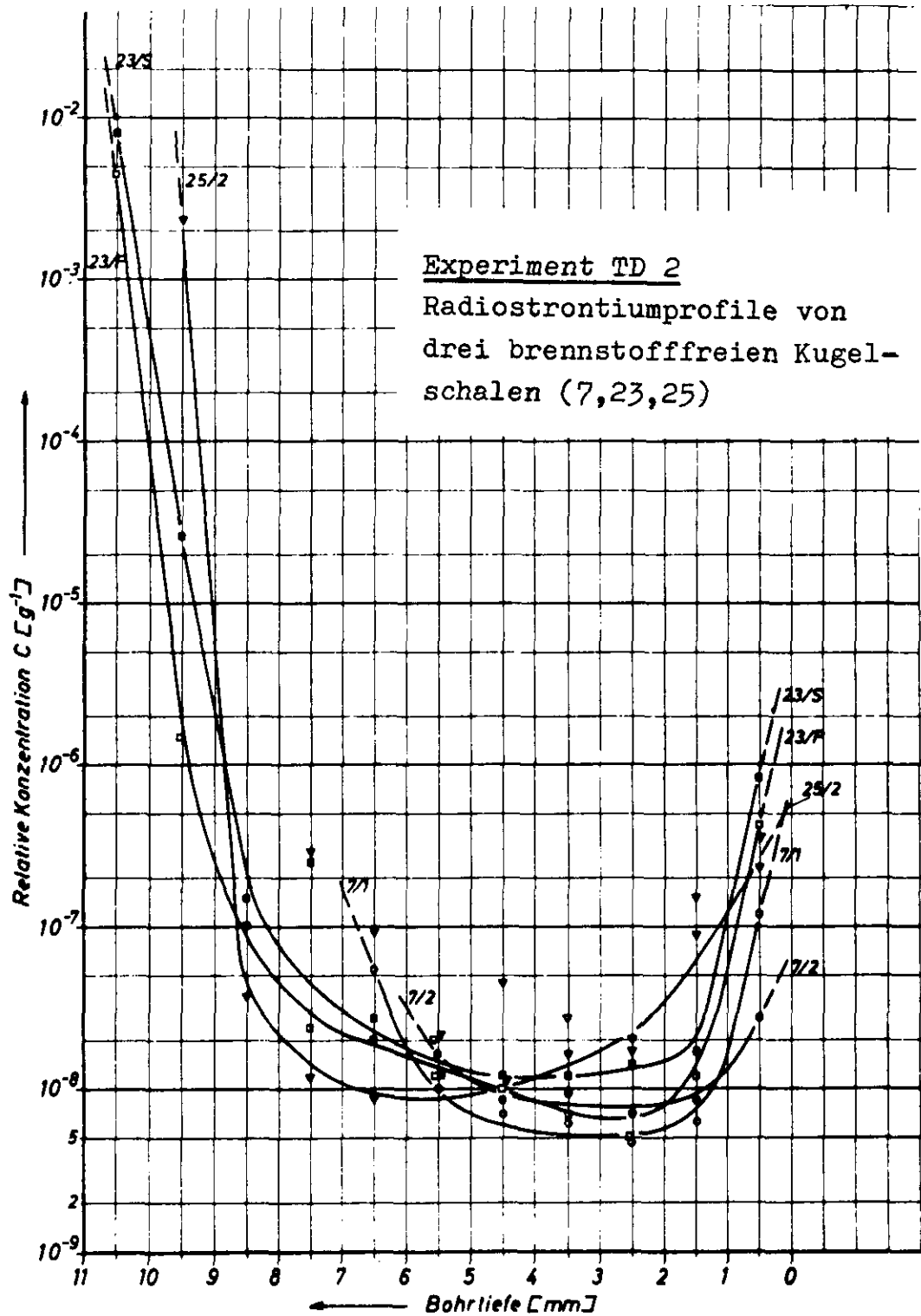
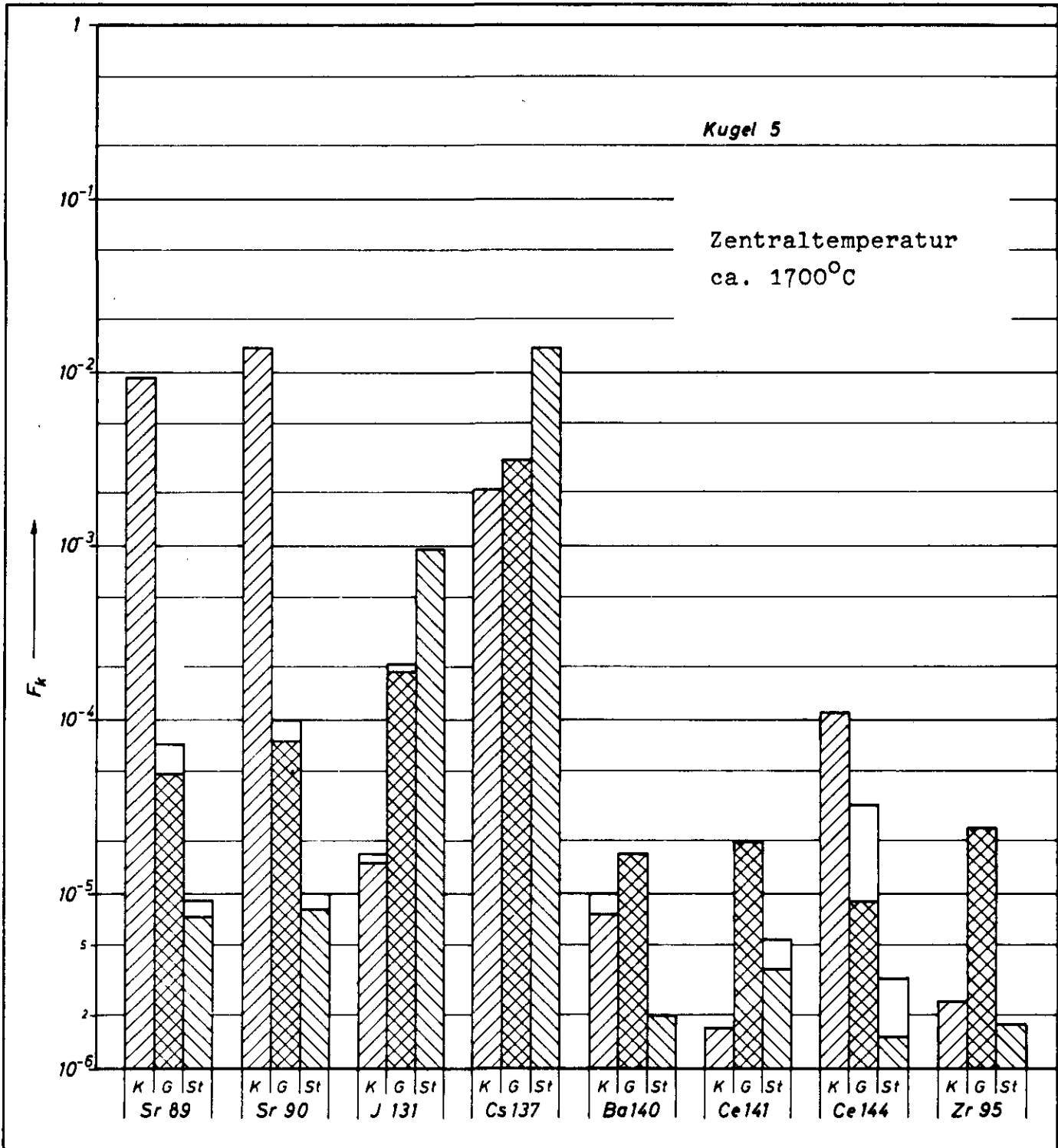


Abb. 7



Hochtemp.-Bestr. Experiment JK 3

Verteilung der freigesetzten Spaltprodukte auf die brennstofffreie Kugelschale (K), den umgebenden Graphit (G) und die Stahlkapsel-Innenwand (St) als Bruchteil des sog. Spaltproduktinventars aufgetragen.

Zentralabteilung Strahlenschutz der KFA, bearbeitet wird, intensiv an der praktischen Erprobung eines katalytischen Mikroverfahrens gearbeitet. Nunmehr steht für die Untersuchungen eine sehr zuverlässige Modifikation der Sandell-Kolthoff-Reaktion zur Verfügung /14/, die zur Zeit auf halbautomatischen Betrieb umgestellt wird.

Beim oben erwähnten Projekt ist unsere Aufgabe durch möglichst exakte Bestimmung des Jodgehalts von Luft (Analyse von Aktivkohlefiltern) und Bewuchsproben vor und nach der Emission (die durch Verdampfen von Jod ca. 2 m über dem Erdboden erfolgt) die Daten zur Ermittlung von Abscheidungskonstanten etc. zu liefern. Es ist selbstverständlich, daß der eigentlichen Versuchsphase eine gründliche Ermittlung des Jodgehalts von Pflanzen-, Boden- und Filterproben im Jahre 1971 voranging.

Bei der Entwicklung des Verfahrens - Arbeiten hierzu werden dort noch fortgesetzt wo methodische Verbesserungen nötig und möglich sind - wurden alle Stufen mit ^{131}J studiert, um detaillierte Aussagen über Richtigkeit und Reproduzierbarkeit zu bekommen.

Das Verfahren

Basis der Jodbestimmung ist die katalytische Wirkung von J^- bzw. JO_3^- auf das System $\text{Ce(IV)}-\text{As(III)}$; die Reduktion von Ce(IV) durch As(III) - die normalerweise relativ langsam verläuft, wird bei Gegenwart von J^- bzw. JO_3^- - nach DEMAN /15/ durch Einwirkung des stets vorhandenen elementaren Jods - stark beschleunigt; die Reaktionsgeschwindigkeit ist daher in einem bestimmten Konzentrationsbereich dem vorhandenen Jod proportional. Nach Arbeiten von STOLC /16,17,18/, die wir im wesentlichen bestätigen konnten, ergibt sich im Bereich von 5 - 40 ng Jod eine lineare Eichkurve.

Verständlicherweise muß ein solches Verfahren sehr stark von der Einhaltung der Reaktionszeiten und Temperaturen abhängig sein, wie unsere Untersuchungen bestätigten. Bei der Anwendung des Verfahrens müssen daher alle Parameter sehr sorgfältig kontrolliert werden. Ist dies erfüllt, so erzielt man bereits bei manueller Arbeit für ein solch extremes Spurenverfahren recht akzeptable Werte.

Das Schema des Verfahrens in der Version für die Analyse von Bewuchsproben ist in Abb. 8 wiedergegeben.

Die relative Standardabweichung des Gesamtverfahrens in der angegebenen Version wurde zu 7 % ermittelt. Die eigentliche katalytische Reaktion - z.B. in reinen wäßrigen oder in Aufschlußlösungen - erreicht eine Standardabweichung von etwa 4 %.

Wir hoffen, daß die Umstellung des Verfahrens auf einen Technicon AutoAnalyzer noch eine deutliche Verbesserung hinsichtlich Reproduzierbarkeit, Zuverlässigkeit und Analysenfrequenz erzielen wird. Einige bisherige Ergebnisse, die in Abb. 9 wiedergegeben sind, dürften dies bestätigen. Die Einführung des Systems in die Routine stößt jedoch noch auf einige Schwierigkeiten, da sich technische Modifikationen als notwendig erwiesen haben, um zuverlässigen Betrieb zu gewährleisten. Wir sind aber sicher, daß die manuelle Version noch vor Jahresende durch das halbautomatische Verfahren ersetzt und damit ein effektiverer Betrieb erreicht werden kann.

Abb. 8

Jodbestimmung in Gräsern

Grasproben schneiden, trocknen, wiegen, mahlen

Unter SO_2 -Atmosphäre reduzieren, trocknen

25-200 mg-Anteile in Quarz-Gefäße einwiegen. Zugabe von 2 ml Natriumkarbonat- und Zinksulfatlösung (1 ml)

Trocknen über Nacht

Eine Stunde Glühbehandlung bei 600°C ($\pm 10^\circ\text{C}$),
erkalten lassen

Mit 6.0 ml Wasser 30 min intensiv schütteln,
zentrifugieren

Zinkhydroxid und Verunreinigungen
bleiben im Rückstand

0.5-2.0 ml Aliquots in ein 10 ml Meßkölbchen pipettieren,
mit Verdünnerlösung zu 2.0 ml ergänzen

2.0 ml einer Arsen(III)-haltigen schwefelsauren Lösung
zugeben, auf 4°C abkühlen (10 min)

2.0 vorgekühlte Cer(IV)-ammonsulfatlösung zu-
geben, mischen, 20 min bei 40°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) temperieren

10 min Kühlbad bei 4°C ; 0.5 ml Brucinlösung zupipettieren,
15 min auf 100°C erhitzen.

Stabilen Farbkomplex bei 430 nm photometrieren

(Raumtemperatur)

Abb. 9

Standardabweichungen für die Jodbestimmung nach SANDELL u. KOLTHOFF bei manueller Arbeit und bei Einsatz des Technicon AutoAnalyzers ($n \geq 10$)		
J^- /Aliquot $10^{-9}g$	S.A. manuell	S.A. AutoAnalyzer
5	6.2 %	2.90 %
7.5		1.47 %
10	3.3 %	
15		0.61 %
20	3.6 %	0.66 %
30	4.6 %	1.00 %
38		0.90 %
40	2.6 %	

Literaturangaben:

- /1/ M. STOEPPLER
Apparative Anordnungen und Verfahren zur Vorbereitung be-
strahlter und unbestrahlter Kernbrennstoffproben zur massen-
spektrometrischen Bestimmung des Uran-Isotopenverhältnisses
Jül-633-CA, Dez. 1969
- /2/ U. SPRIESTERSBACH, K. MAY, M. STOEPPLER
Pyrolytic method for tritium determination in reactor
graphite samples
in preparation
- /3/ I. HAVEZOV, M. STOEPPLER
A simple and efficient phase separation technique in
liquid-liquid extraction with radionuclides
Radiochem. and Radioanal. Letters, 6, 97, 1971
- /4/ I. HAVEZOV, M. STOEPPLER
Extraktion von Tellur (IV) aus Schwefelsäure und Kalium-
jodid enthaltenden Lösungen
Z. Anal. Chem. 258, 189 (1972)
- /5/ I. HAVEZOV, H.W. NÜRNBERG, M. STOEPPLER, N. JORDANOV
Zum Mechanismus der Extraktion von Tellur (IV) aus
salzsaurem Medium mit gesättigten aliphatischen Mono-
ketonen
Z. Anal. Chem. 262, 179 (1972)
- /6/ M. STOEPPLER, I. HAVEZOV
Highly porous polymers as supports in extraction
chromatography
Z. Anal. Chem. in preparation
- /7/ H. WEHNER, S. AL-MURAB, M. STOEPPLER
Extraction chromatographic separation of ^{239}Np from fission
and activation products in the determination of microgram
and submicrogram quantities of uranium
Radiochem. Radioanal. Letters, 13, 1, (1973)

- /8/ S. KIESSLING, M. STOEPPPLER
Pyrolytisches Verfahren zum Aufschluß hochaktiver
Graphitproben
Z. Anal. Chem. 249, 293 (1970)
- /9/ M. STOEPPPLER
Schnellverfahren zur Abtrennung des Radiostrontiums
aus Spaltproduktlösungen
Z. Anal. Chem. 250, 237 (1970)
- /10/ M. STOEPPPLER
Rasche Abtrennung des ^{89}Sr und ^{90}Sr von ^{60}Co und
Spaltprodukten
Z. Anal. Chem. 253, 35 (1971)
- /11/ M. STOEPPPLER, M. CREMER, K. MAY
Radiostrontiumanalytik, Abtrennung und Bestimmung von
 ^{89}Sr und ^{90}Sr aus Graphitproben und Leachlösungen,
Arbeitsvorschriften
Jül-818-CA, Dez. 1971
- /12/ H. PETRI, M. STOEPPPLER
Radiostrontiumanalytik, Auswerteprogramm, Tabellen der
Zerfalls- und Nachbildungsfunktionen
Jül-819-CA, Dez. 1971
- /13/ K. MAY, M. STOEPPPLER
Verbessertes pyrolytisches Aufschlußverfahren zur
Radiostrontiumbestimmung in Reaktorgraphit
Z. Anal. Chem. 264, 177 (1973)
- /14/ W. MATTHES, T. KISS, M. STOEPPPLER
Zur Jodbestimmung im Nanogrammbereich nach der Sandell-
Kolthoff-Reaktion
Z. Anal. Chem. 267, 89, (1973)
- /15/ J. DEMAN
Iodine Catalysis in the Ceric-Arsenite Reaction
Role Played by the Chloride Ion
Mikrochim. Acta 1964, 67

- /16/ STOLC, V.
Optimal Conditions for the Catalytic Action of Iodine
in the Sandell-Kolthoff Reaction
Mikrochim. Acta, 1961, 710
- /17/ STOLC, V.
Interference of Certain Ions with the Catalytic Action
of Iodine in the Sandell-Kolthoff Reaction
Z. Anal. Chem. 183, 262 (1961)
- /18/ STOLC, V., KNOPP, J.
Rapid Destruction of Biological Material in the Determination
of Nano-amounts of Iodine
Mikrochim. Acta, 1963, 941
- /19/ STOLC, V.
The Determination of IODINE in Waters, Plants, Foods,
Special Diets, Tissues and Soils
Mikrochim. Acta 1963, 984

Die Bestimmung von Radionukliden im Primärkreislauf natrium-gekühlter Kernreaktoren

H.H.Stamm

Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

1. Einleitung

Die Finanzierung von Kernkraftwerken sieht Laufzeiten in der Größenordnung von 20 bis 30 Jahren vor. Das bedeutet für den Betreiber, daß die Anlagen über diesen Zeitraum regelmäßig gewartet und gegebenenfalls repariert werden müssen. Die Kontamination des primären Kühlkreislaufs durch radioaktive Spalt- und Korrosionsprodukte verursacht aber heute schon - nach nur wenigen Jahren Betriebszeit - in einigen Kernkraftwerken erhebliche Schwierigkeiten bei Wartungs- und Reparaturarbeiten. Deshalb ist es nicht nur legitim, sondern einfach notwendig, sich bei neu entwickelten Reaktortypen von vornherein mit der zu erwartenden Kontamination des Primärsystems zu befassen.

Im Rahmen des Projekts Schneller Brüter wird in Karlsruhe die Systemkontamination natrium-gekühlter Kernreaktoren untersucht. In Fig.1 ist eine Schaltskizze des ersten deutschen Reaktors mit Natriumkühlung dargestellt, der 'Kompakten Natriumgekühlten Kernreaktoranlage' (KNK) im Kernforschungszentrum Karlsruhe. Das Schema zeigt drei hintereinander geschaltete Kühlkreisläufe. Der primäre Natriumkreislauf transportiert die im Reaktorkern erzeugte thermische Energie zu einem Na/Na-Zwischenwärmetauscher, der sekundäre Natriumkreis von dort zum Dampferzeuger.

Hier wird im Wasser-Dampf-Tertiärkreislauf überhitzter Dampf erzeugt, der schließlich die Turbine treibt.

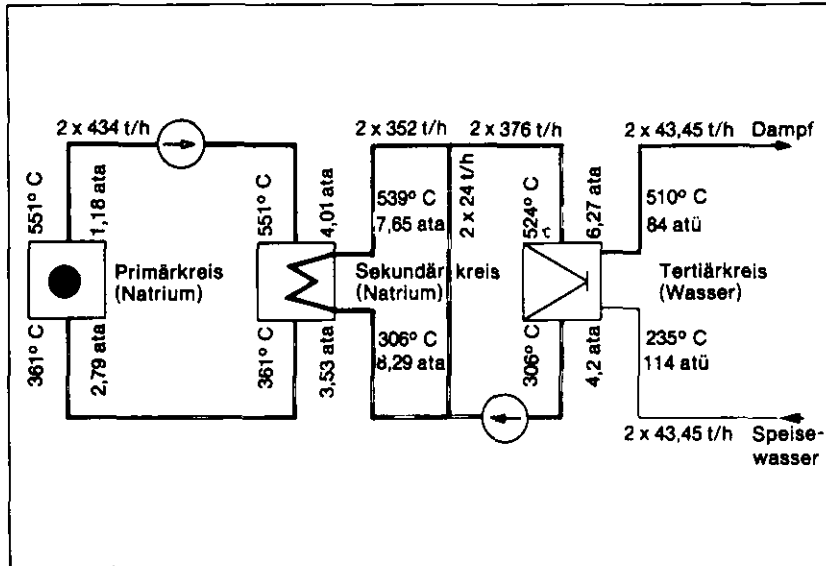
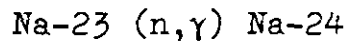


Fig.1 Schaltbild der KNK-Anlage

Beim Durchlaufen des Neutronenfeldes im Reaktorkern wird das Primärnatrium gemäß



aktiviert. Um bei einem möglichen Dampferzeugerschaden eine Reaktion des Wassers mit hoch-radioaktivem Natriummetall (Na-24) auszuschließen, wurde bei allen bisher geplanten und gebauten Reaktoren mit Na-Kühlung ein sekundäres Natriumsystem zwischengeschaltet, das an keiner Stelle durch ein Neutronenfeld führt. Sekundär- und Tertiärsysteme sind nicht radioaktiv. Unter dem Aspekt der Systemkontamination sind daher nur primäre Natrium-Kreisläufe zu betrachten.

Aus Fig.2 ist das Aufbauprinzip eines SNR-Primärkühlkreises zu erkennen. Flüssiges Natrium tritt mit einer Temperatur

von 377°C in den Reaktortank ein, wird beim Durchlaufen des Reaktorkerns /1/ aufgeheizt und verläßt den Tank mit einer Temperatur von 546°C . Die Primärpumpe /2/ fördert das heiße Natrium zum Zwischewärmetauscher /3/, wo es einen Teil seiner Energie im Gegenstrom an das Sekundärnatrium abgibt und schließlich zum Reaktortank zurückfließt. Auf der linken Seite von Fig.2 ist das Na-Spiegel-Haltesystem angedeutet /4/, rechts das Natrium-Reinigungssystem /5/, das analog wie bei einem Druckwasserreaktor immer nur von einem kleinen Teilstrom des Primärkühlmittels durchflossen wird.

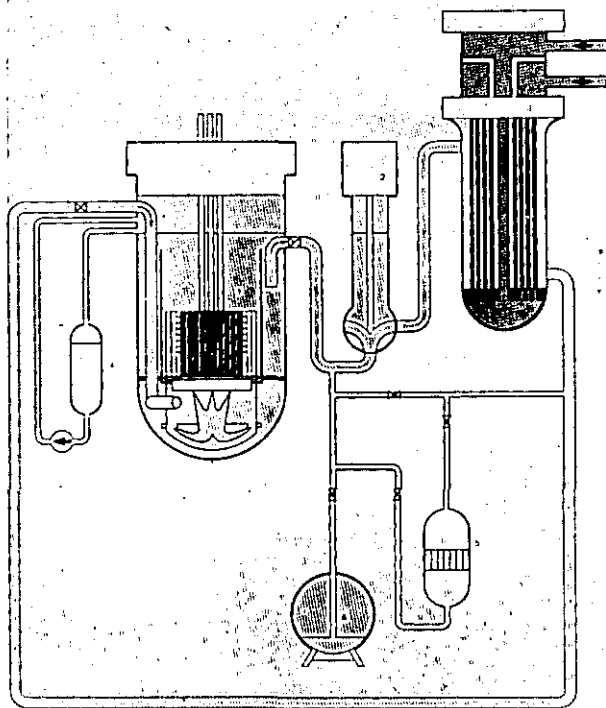


Fig.2 SNR-Primärkreislauf

Der SNR-300, dessen Bau bei Kalkar am Niederrhein begonnen wurde, wird drei parallele Wärmeübertragungssysteme haben, KNK hat je zwei primäre und sekundäre Kühlkreisläufe.

2. Systemkontamination

Während des Betriebs ist das Primärkühlmittel eines natriumgekühlten Kernreaktors durch das erzeugte Na-24 hoch radioaktiv; bei einem Brutreaktor vom Typ des SNR muß mit einer spezifischen Aktivität von 100 kCi Na-24 pro Tonne Natrium gerechnet werden. Aber auch nach dem Abschalten und einer ausreichenden Zeit zum Abklingen der Na-24-Aktivität wird die Zugänglichkeit einzelner Komponenten des Primärsystems beschränkt sein durch die Strahlung radioaktiver Verunreinigungen, die während des Betriebes an den Stahlwänden abgelagert worden sind.

Eine langlebige Kontamination primärer Natriumkreisläufe kann verursacht werden durch

- (a) Verunreinigungen im Kühlmittelnatrium, die beim Durchlaufen des Reaktorkerns aktiviert wurden,
- (b) aktivierte Korrosionsprodukte der zum Bau des Kreislaufs verwendeten Werkstoffe und durch
- (c) Spaltprodukte, die aus schadhaften Brennelementen in das Kühlmittel freigesetzt wurden.

Die Kontamination durch Spaltprodukte kann besonders stark werden, wenn aus schadhaften Brennstäben ausgetragener Brennstoff im Corebereich verbleibt.

2.1. Aktivierung von Verunreinigungen des Natriums

Zur Bestimmung der hier interessierenden Verunreinigungen in elementarem Natrium läßt sich vorteilhaft die Aktivierungsanalyse einsetzen, da dann von vornherein nur solche Elemente erfaßt werden, die für die Systemkontamination von Bedeutung sind. Wir haben eine Vielzahl von Natriumproben verschiedener Herkunft auf diese Weise untersucht (1, 2). Die erste Tabelle

faßt die Ergebnisse von je zwei Proben zusammen, die aus handelsüblichen Lieferungen der Firmen Degussa, Merck und Fluka geschnitten wurden. Unser besonderes Interesse galt dabei der Verunreinigung des Natriums durch Cäsium, da dies Element durch seine gute Löslichkeit in flüssigem Natrium im Primärreinigungssystem nur unvollständig abgeschieden werden kann. Es wurde nur im Produkt eines Herstellers gefunden und auch dort nur in der Größenordnung von wenigen 'ppb'.

		D E G U S S A		M E R C K		F L U K A	
		3	5	14	16	18	20
Cs	Cs-134	-	-	-	-	0.0012	0.0018
Rb	Rb-86	-	-	-	-	0.074	0.085
Cr	Cr-51	0.004	0.011	0.17	0.10	0.059	0.038
Fe	Fe-59	0.74		1.4	1.0	0.91	2.6
Co	Co-60	0.0005	0.0002	0.0016	0.0012	0.0004	0.0011
Zn	Zn-65	0.58	0.55	0.96	1.8	1.6	0.75
Ag	Ag-110m	0.02	0.04	-	-	-	-
In	In-113m	77	72	-	-	-	-
Sb	Sb-124	0.19	0.69	0.008	0.005	0.011	0.010
Hg	Hg-203	0.003	0.34	0.007	0.03	0.004	0.004

Tab.1 Aktivierungsanalytisch bestimmte Verunreinigungen (ppm) in handelsüblichem Natrium-Metall

Tabelle 2 vergleicht die Ergebnisse von vier Parallelproben von Fluka-Natrium, die 18 Tage bei $4 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ im FR2 bestrahlt wurden. Diese Na-Proben waren alle aus einem größeren Stück herausgeschnitten worden, ehe sie zur Bestrahlung in getrennte Quarzampullen eingeschmolzen wurden. Trotzdem differierten die Ergebnisse in einer Weise, die weit über die Schwankungsbreite des Analysenverfahrens hinausging. Die Verunreinigungen müssen also in der Matrix völlig ungleich-

mäßig verteilt gewesen sein. Die Untersuchungsergebnisse von Gruppen anderer Parallelproben bestätigten dies.

Sample nr.		21	22	23	24
Cs	Cs-134	0.0054	0.0049	0.0057	0.0070
Rb	Rb-86	0.075	0.074	0.069	0.077
Cr	Cr-51	0.063	0.052	0.020	0.024
Fe	Fe-59	24	14	4.1	8.1
Co	Co-60	0.027	0.004	0.001	0.003
Zn	Zn-65	1.1	1.1	0.85	1.03
Sb	Sb-124	0.043	0.021	0.016	0.002
Hg	Hg-203	0.025	0.020	0.009	0.015

Tab.2 Ungleichmäßige Verteilung von Verunreinigungen (ppm) in Natrium

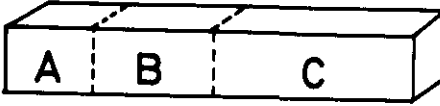
			
	62 mg	122 mg	160.3 mg
% of total weight	18.0	35.4	46.6
% of total activity			
Na-22	17.7	35.6	46.7
Co-60	59.4	25.8	14.8
Zn-65	31.4	36.2	32.4
Cs-134	38.5	41.6	19.9

Fig.3 Ungleichmäßige Verteilung von Co-60, Zn-65 und Cs-134 in bestrahltem Natrium-Metall

Die ungleichmäßige Verteilung von Verunreinigungen im Natrium ließ sich besonders anschaulich mit einem Natriumstück demonstrieren, das erst nach der Bestrahlung in drei Teile zerschnitten wurde (Fig.3). Die Aktivität des durch eine (n, γ)-Reaktion entstandenen Na-22 kann hier als 'innerer Standard' dienen. Sie zeigt dann einen gleichmäßigen Neutronenfluß über das ganze Stück dadurch an, daß die prozentuale Verteilung der Na-22-Aktivität genau der gewichtsmäßigen Aufteilung des Natriums entspricht. Bei Co-60, Zn-65 und Cs-134 besteht jedoch keinerlei Zusammenhang zwischen ihrer relativen Aktivität und der Größe der Natrium-Stücke.

Die weiteren Bestrahlungen von metallischem Natrium ergaben für viele der metallischen Verunreinigungen eine deutliche Anreicherung in den Randzonen der Natrium-Barren. Dieser Effekt ist auch bei nichtmetallischen Verunreinigungen bekannt (3). Er kann bei unsachgemäßer Probenahme zu vollständig sinnlosen Analyseergebnissen führen.

2.2. Aktivierete Korrosionsprodukte

Die Korrosion des Stahls, der mit flüssigem Natrium in Kontakt kommt, ist abhängig von der Temperatur, der Strömungsgeschwindigkeit und vom Sauerstoffgehalt des Kühlmittels (4). Fig.4 zeigt diese Abhängigkeit für einen typischen, austenitischen Stahl (AISI 316) bei einer Natrium-Strömungsgeschwindigkeit von 6 m/s, wie sie im Core-Bereich des SNR-300 auftreten wird. Bei einem Sauerstoffgehalt von ≤ 5 ppm wird die Abtragungsrate bei der Kernaustrittstemperatur von 546°C also etwa ein Tausendstel Millimeter pro Jahr betragen. Die mechanische Schwächung des Materials durch diesen geringen Abtrag spielt sicher keine Rolle, der auf diese Weise bewirkte Transport hoch-radioaktiven Materials ist jedoch beachtlich :

Merkel und Menken errechneten für den SNR-300 unter idealen Bedingungen (Sauerstoff im Na < 1 wppm) zwar nur eine Menge von 5.8 kg pro Jahr (5), aber schon bei etwas höheren Werten für die Strömungsgeschwindigkeit (8 m/s), Temperatur (650°C) und den Sauerstoffgehalt (5 - 10 wppm) des Natriums fanden Claxton und Collier mit gemessenen Abtragungsraten von 0.01 bis 0.02 mm/Jahr einige hundert Kilogramm Eisen, die pro Jahr vom Primärnatrium transportiert werden (6).

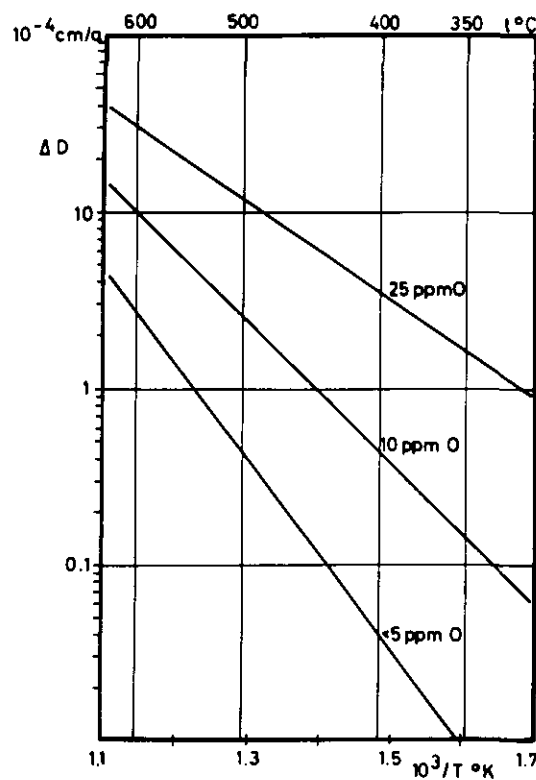


Fig.4 Metallabtragungsraten durch Natrium bei 6 m/s Strömung

Welche langlebigen Radionuklide durch die Korrosion in das Kühlmittel gelangen, kann man sich an Hand der Zusammensetzung der verwendeten Stähle überlegen. Aus den Hauptbe-

standteilen der Stähle sind zuerst einmal Chrom-51 und Eisen-59 zu erwarten, jedoch auch Kobalt-60, das aus dem immer im Nickel enthaltenen Kobalt durch eine (n,γ)-Reaktion entsteht. Die interessierenden Stähle enthalten zur Stabilisierung alle etwa 1% Niob; das daraus entstehende, langlebige Nb-94 (HWZ = 2×10^4 Jahre) wird zwar kaum jemals meßbar werden, aber aus dem "ständigen Begleiter" dieses Elements, dem Tantal, entsteht durch eine (n,γ)-Reaktion mit 21 barn das Tantal-182 mit 115 Tagen Halbwertszeit, das oberhalb 1 MeV gut meßbare γ-Linien besitzt. Ta-182 selbst wird durch eine zweite (n,γ)-Reaktion mit großem Sigma (8200 barn !) in Ta-183 mit 5 Tagen Halbwertszeit umgewandelt. Im "Schnellen Fluß" kommen natürlich auch Nuklide wie Mn-54 und Co-58 hinzu, die durch (n,p)- und (n,2n)-Reaktionen gebildet werden.

		K K K			M O L - 7 A		
		2	4	6	C	D	D
Cr	Cr-51	2.3	35	1.7	233	58	4.4
Fe	Fe-59	12.2	48	8.2	686	219	102
Co	Co-60	0.02	0.05	0.02	1.25	0.27	0.04
Zn	Zn-65	3.3	5.9	3.1	0.92	0.56	0.78
Sb	Sb-124	0.39	0.18	0.05	0.36	0.67	0.04
Ag	Ag-110m	0.07	0.09	0.09	1.3	1.3	...
Hg	Hg-203	0.03	0.02	0.05	-	-	-

Tab.3 Aktivierungsanalytisch bestimmte Verunreinigungen (ppm) in Natrium aus technischen Anlagen

In Tab.3 sind die Ergebnisse von je drei Aktivierungsanalysen von Natrium-Metall aus technischen Anlagen zusammengestellt worden. Die Werte für Chrom, Eisen und Kobalt sind hier deutlich höher als in handelsüblichem Natrium (vgl. Tab.1), besonders auffällig im Natrium aus einem Versuchskreislauf (MOL-7A),

der fast ein Jahr ohne irgend eine Reinigung des Primärkühlmittels in Betrieb war. Das Transport- und Ablagerungsverhalten von Co-60 und Mn-54 in Natriumkreisläufen ist bisher besonders gründlich untersucht worden (6,7,8).

2.3. Spaltprodukte

Den stärksten Einfluß auf die Systemkontamination von Kernreaktoren haben Hüllrohrschäden von Brennelementen, aus denen Spaltprodukte oder sogar Brennstoffpartikel in das Kühlmittel freigesetzt werden.

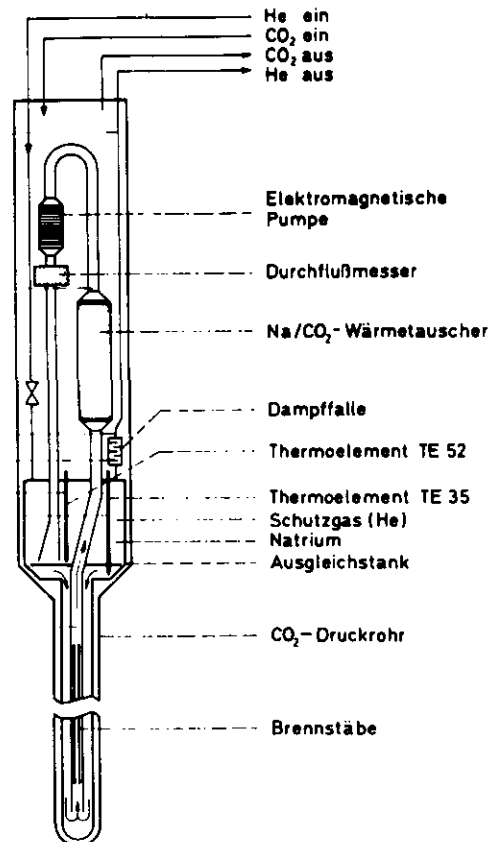


Fig.5 Aufbauprinzip der
in-pile Bestrahlungsloops
im BR2 in Mol/Belgien

Die Demontage von zwei natriumgekühlten Bestrahlungsloops aus dem BR2 in Mol/Belgien gab Gelegenheit, Spaltprodukte in Kühlmittelresten zu bestimmen. In beiden Kreisläufen waren nach längerer Bestrahlungsdauer Hüllrohrschäden an Testbrennelementen aufgetreten, durch die Spaltprodukte aus dem Brennstoff in das Natrium freigesetzt wurden. In Fig.5 ist das Aufbauprinzip der beiden Bestrahlungsloops dargestellt worden :

Natrium strömte aus einem 'Ausgleichstank' in konzentrisch angeordneten Rohren zuerst außen abwärts, dann innen aufwärts an sieben Brennstäben vorbei und gab seine dort aufgenommene Energie in einem Wärmetauscher an das Sekundärkühlmittel CO_2 ab. In Bewegung gehalten wurde das flüssige Natrium durch elektromagnetische Pumpen, ein Durchflußmesser und zahlreiche Thermoelemente überwachten die Anlage.

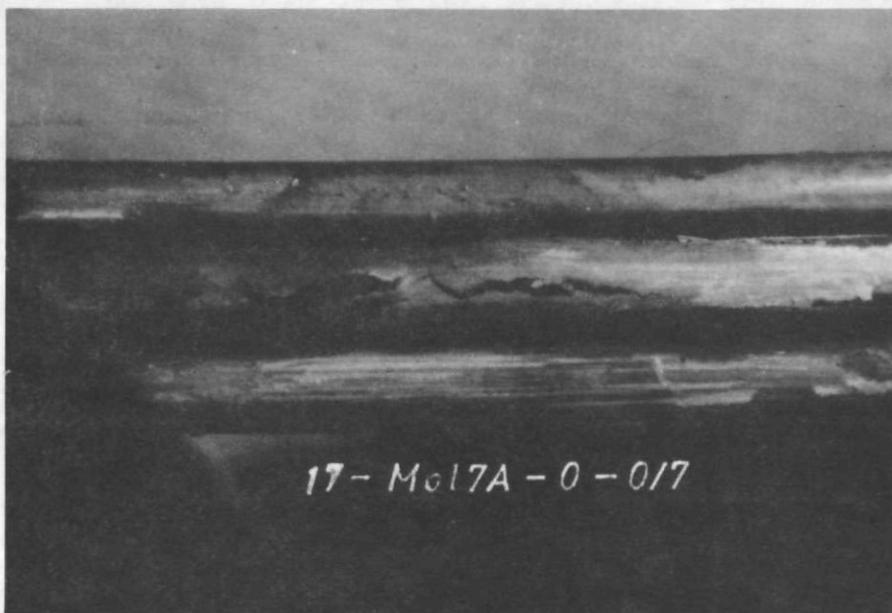


Abb.1 Hüllrohrschaden am Brennelement
im Bestrahlungsloop MOL-7A

Abb.1 zeigt den Brennelement-Hüllrohrschaden aus dem ersten Bestrahlungsexperiment MOL-7A (9), Fig.6 die Gammaspektren von Natriumproben aus den beiden Versuchskreisläufen im Bereich bis zu einem MeV. Die deutlich sichtbaren Unterschiede im Spaltproduktgehalt der beiden Kühlmittel sind sowohl auf den unterschiedlichen Abbrand bei Eintritt des BE-Schadens (MOL-7A: 35 000 MWd/t; MFBS-6: 63 000 MWd/t), als auch auf die verschiedene Betriebsdauer nach Eintritt des Schadens (MOL-7A: 22 Tage; MFBS-6: 66 Tage) zurückzuführen (10).

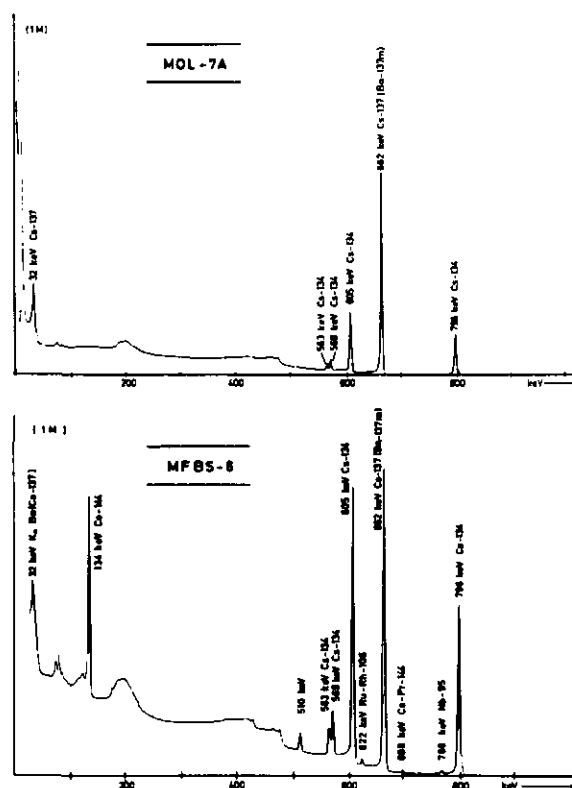


Fig.6 Gammaspektren von Kühlmittelresten aus MOL-7A und MFBS-6

Wenn auch in diesen Bestrahlungskreisläufen durch ein anderes Verhältnis von Brennstoffmenge zu Kühlmittelvolumen und durch das Fehlen einer Na-Reinigungsanlage die spezifischen Aktivitäten aller Radionuklide deutlich höher waren, als sie in einem Reaktor erwartet werden müssen, so zeigen die Gammasppektren von Kühlmittelresten doch eins sehr deutlich: Nach Auftreten von ernsthaften Brennelementschäden in einem natriumgekühlten Reaktor werden aktivierte Verunreinigungen des Natriums und radioaktive Korrosionsprodukte kaum noch Bedeutung in Bezug auf die Systemkontamination haben.

3. Probenahme von flüssigem Natrium

Eine repräsentative Proben-Entnahme ist bei allen analytischen Arbeiten die entscheidende Voraussetzung. Es wurde bereits gezeigt, daß beim Abkühlen und Erstarren von flüssigem Natrium eine Entmischung eintritt und Verunreinigungen an den Phasengrenzen angereichert werden. Das beruht vor allem auf den starken Löslichkeitsunterschieden bei hohen und bei niedrigeren Temperaturen; der Effekt läßt sich aber auch an Radionukliden beobachten (vgl. Fig.3), deren Konzentrationen weit unter jeder Löslichkeitsgrenze liegen. Zur Entnahme von Kühlmittelproben aus einem Natriumkreislaufsystem ist ein Abkühlen und Erstarren des Natriums jedoch Voraussetzung. Um eine repräsentative Na-Probe zu erhalten ist es deshalb notwendig, daß die zum "Ziehen" der Probe verwendeten Gefäße samt Inhalt ohne weitere Aufteilung der Analyse zugeführt werden. Bei der Entwicklung der Natrium-Technologie während der letzten 10 Jahre sind die verschiedensten Wege zu diesem Ziel versucht worden.

Als optimal hat sich bis heute eine Vorrichtung erwiesen, die im TNO-Forschungszentrum in Apeldoorn/Holland entwickelt worden ist (11). Diese als "TNO-Harfe" bezeichnete Probenahme-Vorrichtung ist in Fig.7 dargestellt:

Durch einen "bypass" zur Haupt-Na-Leitung fließt mit meß- und einstellbarer Geschwindigkeit flüssiges Natrium. In einem senkrechten Rohr hängen mehrere Tiegel so in einem Halter, daß sie ständig von Natrium durchspült werden, solange die Ventile zur Hauptleitung offen sind. Nach dem Schließen der Ventile A und B wird das Ventil C geöffnet und das Natrium fließt soweit in den rechts angedeuteten Vacuum-Behälter, daß der Na-Spiegel unterhalb des letzten Tiegels steht. Das in den Tiegeln zurückgebliebene Natrium erstarrt nach Ausschalten der Begleitheizung und ergibt pro Tiegel eine repräsentative Na-Probe. Nach vollständigem Abkühlen wird der rechte Teil - die eigentliche "Harfe" - durch Lösen der Flansche vom Kreislauf abgetrennt; Stopfen erstarrten Natriums schützen sowohl die Probenharfe, als auch das Hauptsystem vor dem Eindringen von Luft. Die Harfe wird ins Labor gebracht und in einer Schutzgasbox geöffnet. Die entnommenen Tiegel stehen in der Box unter hoch-reinem Argon zur weiteren Verarbeitung zur Verfügung.

Als Tiegelmaterial findet bei der Sauerstoffbestimmung im allgemeinen Nickel Verwendung, ebenso zur Bestimmung von Metallen, die aber auch gelegentlich in Tantal-Tiegeln oder bei kurzen Spülzeiten billiger in Quarztiegeln bestimmt werden. Wegen des Kohlenstoffgehalts in Nickel und Stahl benutzt man zur Kohlenstoff-Bestimmung Keramik-Tiegel. Abb.2 zeigt eine Auswahl von Tiegeln, wie sie an der KNK verwendet werden: Von links nach rechts Tiegel aus Nickel, Quarz, Sinterkorund und ein aus Vollmaterial gedrehter Edelstahltiegel.

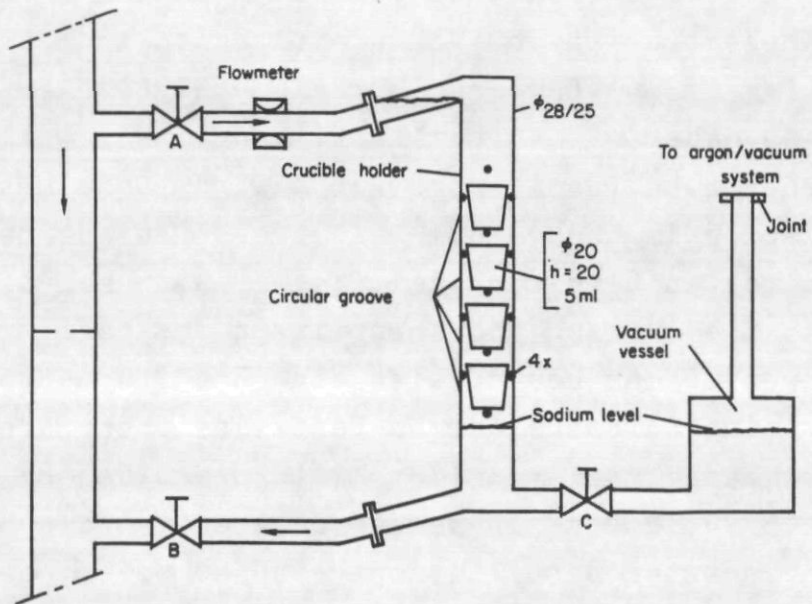


Fig.7 Prinzipskizze der TNO-Harfe (11)

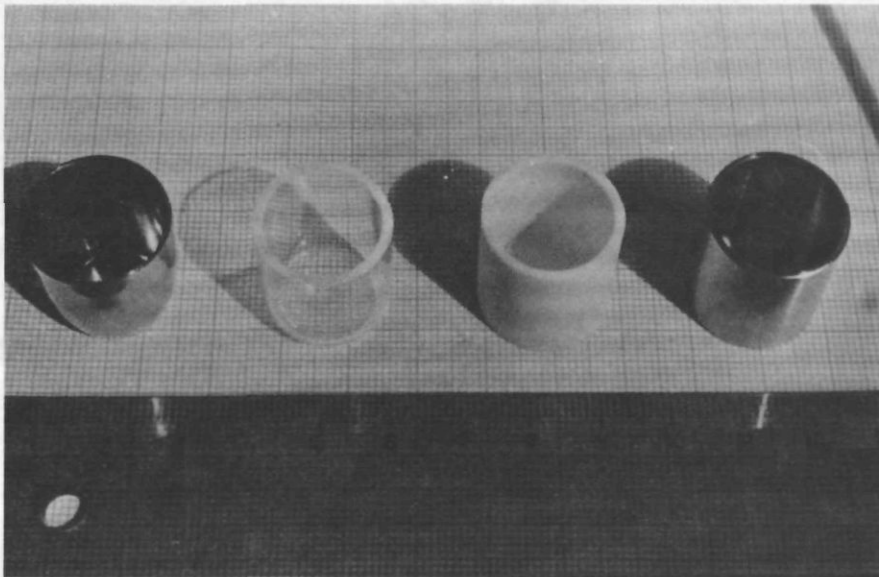


Abb.2 KNK-Probenahme-Tiegel

Wie die bereits im ersten Teil genannten Zahlen zeigten, liegt die Konzentration von Verunreinigungen in metallischem Natrium häufig im ppm-Bereich. Für die analytischen Bestimmungen ist es daher oft vorteilhaft, wenn das metallische Natrium vorher quantitativ abgetrennt wird. Dazu hat sich die Destillation im Hochvakuum bei etwa 360°C gut bewährt. Bei einer direkten Beheizung der Tiegel hatte man oft Probleme mit Siedeverzug und Verspritzen des Natriums, deshalb verwendet man heute meist eine Hochfrequenzheizung. Abb.3. zeigt eine Aufnahme der Na-Destillationsapparatur im Institut für Radiochemie: In der Mitte steht der HF-Generator (ELPHIAC, 1.5 kW, 800 kHz), rechts daneben ist die HF-Spule mit dem eingesetzten Destillationsgefäß zu sehen, ganz rechts der Vacuum-Pumpstand und links vorn der Schreiber für die Temperaturkontrolle im Tiegel.

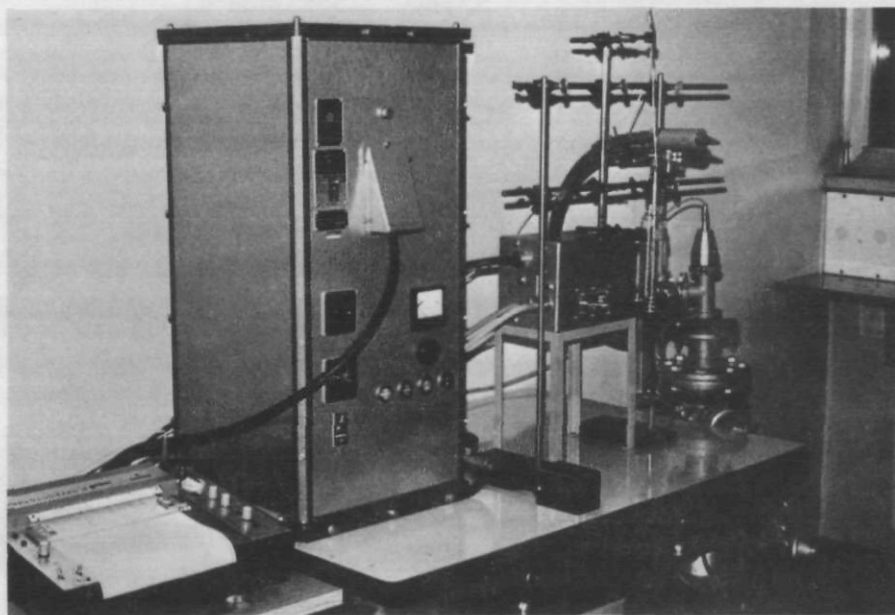


Abb.3 NAVADEST, Anlage zur Vacuumdestillation von metallischem Natrium im IRCh

Bei primären Kühlkreisläufen von Kernreaktoren muß man nach dem Ziehen einer Probe zum Ausbau nicht nur das thermische Abkühlen abwarten, sondern auch das Abklingen der Na-24-Aktivität. Das bedeutet aber, daß zwischen der Probenahme und dem Anfall von Analyseergebnissen ein Zeitraum von 12 bis 14 Tagen liegt. Um die Probenahme-Tiegel schneller ausschleusen zu können, wird deshalb heute an verschiedenen Stellen versucht, Probenahme und Destillation in einer "in-line Destillations-Anlage" ILDA zu kombinieren. Am SNR-300 soll eine ILDA installiert werden, am KNK-Primärkreis steht eine harfen-ähnliche Probenahme-Einrichtung zur Verfügung.

4. Erste Erfahrungen an der KNK

Die Kompakte Natriumgekühlte Kernreaktoranlage KNK im Kernforschungszentrum Karlsruhe befindet sich in der "Inbetriebnahme-Phase". Sie wurde bis Ende Mai 1973 bis zu 60% ihrer Volleistung betrieben, seit dem 25. Mai ruht der Betrieb aus genehmigungsrechtlichen Gründen.

Als Vorteil gegenüber der ursprünglichen TNO-Harfe ist es an der KNK-Primärprobenahme-Station möglich, bis zu sieben Tiegel gleichzeitig einzusetzen. In der Zeit von Juni 1972 bis Mai 1973 konnten deshalb neben dem Tiegelbedarf für die Bestimmung von Sauerstoff und Kohlenstoff auch einige Tiegel zur Messung von Radionukliden im Primärnatrium eingebracht werden. Die mit Natrium gefüllten Tiegel wurden in der Schutzgasbox aus dem Probenrohr entnommen und in kleine, gasdichte Behälter eingesetzt. Nach dem Ausschleusen aus der Box wurden die Aktivitäten gammaspektrometrisch mit einem Ge(Li)-Halbleiterdetektor ermittelt.

Als der Reaktor im Mai für ein halbes Jahr außer Betrieb genommen wurde, blieb das Primärnatrium weiterhin bei etwa 200°C im Kreislauf. Deshalb war es möglich, auch in dieser Phase Natriumproben zu ziehen und analytisch einigen prinzipiellen Fragen nachzugehen. Wichtigste Ziele dabei waren die Auswahl eines optimalen Tiegelmaterials für die Probenentnahme und der Test von Versuchseinsätzen mit Depositionsproben.

Es war beobachtet worden, daß die Aktivitäten (besonders von Zn-65) bei Proben in Nickel-Tiegeln immer höher waren als bei Proben, die in Keramik-Tiegeln gezogen worden waren. Der Verdacht lag nahe, daß Sorptionseffekte der Tiegelwand dabei eine Rolle spielten. Messungen an Serien von Leertiegeln bestätigten diese Vermutung : Im oberen Teil der Tab.4 sind die Restaktivitäten von Radionukliden an Nickeltiegeln einer Serie zusammengestellt worden. Die Aktivitätsmessungen wurden an den Leertiegeln nach Abdestillation des Natriums und sorgfältigem Spülen der Tiegel mit dest.Wasser durchgeführt. Trotz individueller Schwankungen liegen die erhaltenen Werte bei allen fünf Tiegeln in der gleichen Größenordnung. Im Gegensatz dazu die Werte in der unteren Hälfte der Tab.4 : Die Zn-65-Aktivitäten an Keramiktiegeln liegen zwei Größenordnungen niedriger als an den vorausgehenden Nickeltiegeln, bei Ag-110m betrug der Faktor etwa 20, am Quarztiegel war noch weniger Silber sorbiert. Andererseits war Ta-182 an Nickeltiegeln nicht, an Quarz- und Keramiktiegeln deutlich meßbar.

Ablöseversuche mit 7m HNO₃ ergaben, daß auf den Außenwänden der Probenahmetiegel praktisch die gleichen Aktivitätsmengen sorbiert waren wie im Inneren, die Sorption muß also in einer relativ kurzen Zeit ihre Sättigung erreichen. Durch diese Sorption von Radionukliden an den Tiegeln können die Ergebnisse der γ -spektrometrischen Messungen stark verfälscht

werden; der Schwerpunkt der Arbeit muß daher in der nächsten Zeit auf der systematischen Suche nach einem optimalen Tiegelmaterial für die Probenahme liegen.

ACTIVITIES (nCi) ADSORBED ON NI CRUCIBLES
(Na distilled off, crucibles washed with water)

Crucible	1	2	3	4	5
Zn-65	1530	1370	1470	1480	980
Ag-110m	137	120	148	130	150
Mn-54	97	85	81	78	80
Ta-182	9.8	9.6	8.2	9.4	8.6
Sb-124	3.8	3.2	2.7	2.3	2.8
Co-60	0.54	0.58	0.63	0.40	0.49

ACTIVITIES (nCi) ADSORBED ON CRUCIBLES OF DIFFERENT MATERIALS
(Na dissolved in CH_3OH , crucibles washed with water)

Crucible Material	3 Ni	4 Ceramics	5 Ni	6 Ceramics	7 Quartz
Zn-65	280	2.8	180	1.6	2.9
Ag-110m	100	6.2	105	5.8	0.6
Mn-54	3.9	*	1.9	*	*
Ta-182	*	4.2	*	4.0	1.7

* = not detected

Tab.4 Restaktivitäten (nCi) an
Probenahme-Tiegeln nach
Entfernen des Natriums

Für die Bestimmung von Radionukliden im Rückstand der Vacuumdestillation (z.B. nach einer ILDA-Probenahme !) ist es notwendig zu wissen, ob und in welchem Ausmaß bei der Destillation Verluste an Radionukliden eintreten. In einem ersten Versuch dazu wurden die Aktivitäten in drei Proben-

tiegeln einer Serie vor und nach dem Abdestillieren des Natriums γ -spektrometrisch ermittelt. Die Ergebnisse in Tab.5 lassen nur für Zn-65 Verluste von etwa 10% erkennen, Reste von Na-22 nach dem Erhitzen im Vacuum deuten jedoch auf eine möglicherweise unvollständige Destillation hin. Versuche dieser Art müssen wiederholt werden, wenn der Aktivitätspegel weiter angestiegen ist, ehe darüber entschieden werden kann, welche Radionuklide nach einer ILDA-Probenahme zuverlässig bestimmbar sind.

LOSS OF RADIONUCLIDES DURING DISTILLATION OF SODIUM

Activities (nCi) of Ni crucibles before and after vacuum distillation of metallic sodium at 360°C

Nuclide	Crucible 1		Crucible 3		Crucible 5	
	before distillation of sodium	after distillation of sodium	before distillation of sodium	after distillation of sodium	before distillation of sodium	after distillation of sodium
Zn-65	550	512	570	500	700	620
Na-22	54	2	75	2	68	2
Mn-54	33	25	28	28	25	24
Ag-110m	21	24	29	24	27	23
Sb-124	2.8	2.8	4.7	3.0	4.3	2.9
Ta-182	3.5	2.9	3.2	3.2	3.6	(5.7)

Tab.5 Aktivität (nCi) einiger Nuklide vor und nach der Destillation des metallischen Natriums bei 360°C

Die offenbar recht rasch verlaufende Sorption einiger Radionuklide an Nickel und anderen Werkstoffen lassen die Durchführung von Depositionsversuchen in der KNK-Probenahmestation sinnvoll werden. Die in diesem Zusammenhang zu untersuchenden Parameter sind : Werkstoff, Oberflächenvorbehandlung, Kontaktzeit, Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur des Natriums.

Zum Einsatz in die KNK-Probenahmestation wurden in den Abmessungen der Tiegel aus einer Reihe von Werkstoffen Hohlzylinder hergestellt, in die zusätzlich kleine Bleche eingehängt werden können (vgl. Abb. 4). In ersten Versuchen konnte die Stabilität der Anordnung in strömendem Natrium nachgewiesen werden. Die auf den Material-Coupons gemessenen Aktivitäten lassen wieder ein deutlich verschiedenes Depositionsverhalten der interessierenden Radionuklide bei ferritischem Stahl, austenitischem Stahl und Nickel erkennen (Tab. 6).

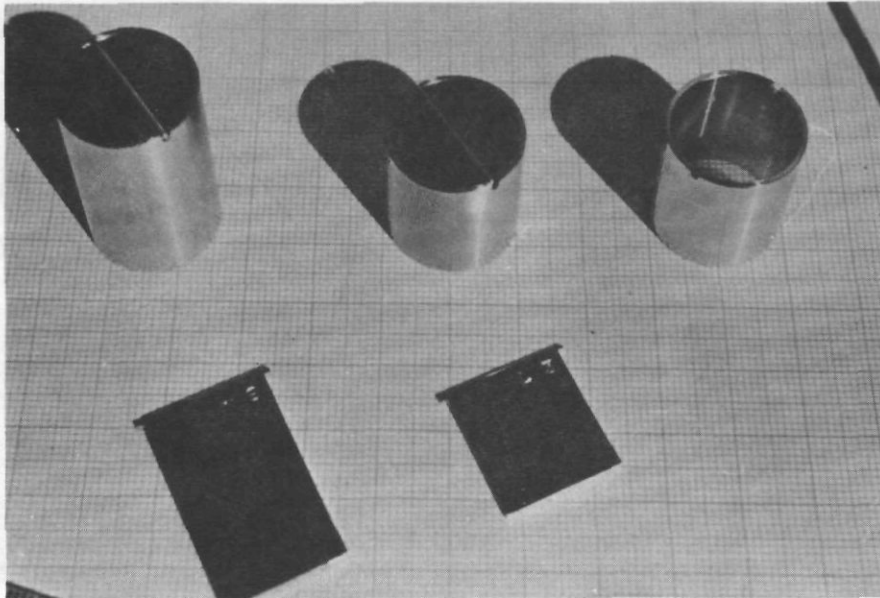


Abb. 4 Materialproben (Coupons und Zylinder)

Nuclide	Nb stabilized ferritic steel	Austenitic stainless steel	Nickel
Zn-65	40	4.2	284
Mn-54	1.8	0.8	3.0
Ag-110m	1.4	0.8	0.5
Ta-182	1.3	4.3	1.0
Co-60	0.04	0.03	0.12

Tab. 6 Aktivitäten (nCi) auf Test-Coupons

Literatur

- 1) H.H.Stamm
Activation analysis of metallic sodium, pp. 65-69 in
Proc.Int.Conf. Liquid Alkali Metals, BNES, Nottingham, 1973
- 2) H.H.Stamm, H.Clauss, K.Nolte
Aktivierungsanalytische Bestimmung von Verunreinigungen
in KNK-Primärnatrium
Z.Anal.Chem. 266, 337-340 (1973)
- 3) L.Silverman
The determination of impurities in nuclear grade sodium
Pergamon Press, Oxford-New York-Braunschweig, 1971
- 4) A.W.Thorley and G.Tyzack
Corrosion behaviour of steels in high-temperature sodium
pp. 97-118 in Alkali Metal Coolants, Vienna, 1966
- 5) A.Merkel and G.Menken
Estimation of the radiation levels near the components of
the SNR-300 primary system induced by deposition of active
corrosion products, pp. 301-305 in
Proc.Int.Conf.Liquid Alkali Metals, BNES, Nottingham, 1973
- 6) K.T.Claxton, J.G.Collier
Mass transport of stainless steel corrosion products in
flowing liquid sodium
Jnl.Brit.Nucl.Energy Soc. 12, 63-75 (1973)
- 7) W.F.Brehm, E.A.Covacevich, D.W.Shannon
Release and migration of irradiated stainless steel in sodium
Chem.Eng.Progr., Symp.Ser. 66, No.104, pp.116-123 (1970)
- 8) P.Roy, D.Dutina and S.Armijo
Transport of cobalt-60 in flowing, nonisothermal sodium
J.Nuclear Materials 44, 107-112 (1972)

- 9) K.Kummerer, D.Geithoff, P.Weimar
Auslegung, Bestrahlung und Nachuntersuchung des UO_2 - PuO_2 -
Brennstab-Bündels MOL-7A
KFK 1522 (November 1972)
- 10) H.H.Stamm
Kontamination von Kühlkreisläufen, S.125-3 bis 125-5 in
Projekt Schneller Brüter, 2.Vierteljahresbericht 1973
KFK 1273/2 (EUR 4970 d)
- 11) J.F.M.Rohde, M.Hissink, L.Bos
J.Nucl.Energy 24, 503 (1970)

Untersuchung physikalisch-chemischer Aspekte des Spaltprodukt-rückhaltevermögens von HTR-Kernbrennstoffen mit der Hochtemperaturmassenspektrometrie

K. Hilpert, H. Gerads, R. Förthmann^{*)}

Zentralinstitut für Analytische Chemie, Kernforschungsanlage Jülich GmbH

1. Einleitung

Die Brennelemente von gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren enthalten den Kernbrennstoff in Form von beschichteten Teilchen (1). Die Teilchen bestehen aus einem UO_2 -Kern, der zur Spaltprodukt-rückhaltung von mehreren Pyrokohlenstoffschichten umgeben ist. Verglichen mit den gasförmigen Spaltprodukten und ^{131}J werden die festen Spaltprodukte wie z.B. ^{137}Cs , ^{89}Sr , ^{90}Sr und ^{140}Ba bei hohen Temperaturen nur schlecht zurückgehalten.

Im Hinblick auf die Entwicklung eines gasgekühlten Hochtemperaturreaktors mit einer Heliumturbine im Primärkreislauf ist es deshalb wichtig, das Rückhaltevermögen der Brennstoffkerne für Ba und Sr zu erhöhen, da hier die Turbine mit dem He direkt in Berührung kommt. Auch für die geplanten Prozeßwärmereaktoren mit ihren hohen Kühlgastemperaturen ist eine Erhöhung des Rückhaltevermögens für die festen Spaltprodukte unbedingt erforderlich.

Ein möglicher Weg, dies zu erreichen, besteht darin, dem UO_2 in den Kernen Al_2O_3 zuzusetzen. Ziel hierbei ist es, daß es zwischen dem Al_2O_3 und den festen Spaltprodukten durch festkörperchemische Reaktionen zu einer Verbindungsbildung kommt wodurch eine Fixierung der Spaltprodukte im Kern möglich wäre.

Um dies zu überprüfen, wurden von Förthmann, Hamesch und Nickel (2,3) out-of-pile Glühexperimente an UO_2 -Modellkernen durchgeführt, wobei sich eine rückhaltende Wirkung bei einem Al_2O_3 -Zusatz von 5 At.-% ergab. Es konnte z.B. gezeigt werden, daß nach

^{*)} Institut für Reaktorwerkstoffe, Kernforschungsanlage Jülich GmbH

50-stündigem Glühen bei einer Temperatur von 1600°C bei Kernen ohne Al_2O_3 -Zusatz etwa 50 % des Ba verloren geht, während bei mit Al_2O_3 -Zusatz versehenen Kernen der Ba-Verlust 6 % betrug. Ein etwas geringerer Effekt konnte für Sr festgestellt werden. Bei diesen Untersuchungen wurden die Modellkerne mit BaO bzw. SrO dotiert, da wegen des bei der Kernspaltung entstehenden Sauerstoffs anzunehmen ist, daß Ba und Sr auch im Reaktor in oxidischer Form vorliegen.

Um nun die bei den Glühexperimenten gefundenen Ergebnisse besser deuten zu können, sind Informationen über das Verdampfungsverhalten der Spaltprodukte aus beschichteten und unbeschichteten Modellbrennstoffkernen mit und ohne Al_2O_3 -Zusatz von Interesse. Weiter ist es hierzu wichtig, die Verdampfung der in Frage kommenden aus Al_2O_3 und einem Spaltoxid bestehenden Verbindungen zu untersuchen.

Zur Beantwortung dieser Fragen erfolgten massenspektrometrische Hochtemperaturuntersuchungen unter Verwendung einer Knudsenzelle. Mit dieser Methode ist es möglich, die abdampfenden Molekel zu identifizieren, ihren Partialdruck als Funktion der Temperatur zu bestimmen und daraus thermodynamische Daten abzuleiten.

Massenspektrometrische Hochtemperaturuntersuchungen wurden von uns bisher nur in Zusammenhang mit einer Verbesserung der Rückhaltung von Ba durchgeführt, da für Ba aus verschiedenen Gründen bei der Messung die geringsten Schwierigkeiten zu erwarten waren.

Bevor ich nun auf die mit der Methode der Hochtemperaturmassenspektrometrie erhaltenen Ergebnisse eingehe, möchte ich zunächst das Meßverfahren erläutern.

2. Experimentelles

2.1 Apparatur

Abb. 1 zeigt eine schematische Darstellung der Meßapparatur. Sie besteht im wesentlichen aus einer mit einem CH5-Massenspektrometer gekoppelten Knudsenzelle der Firma Varian MAT und einem

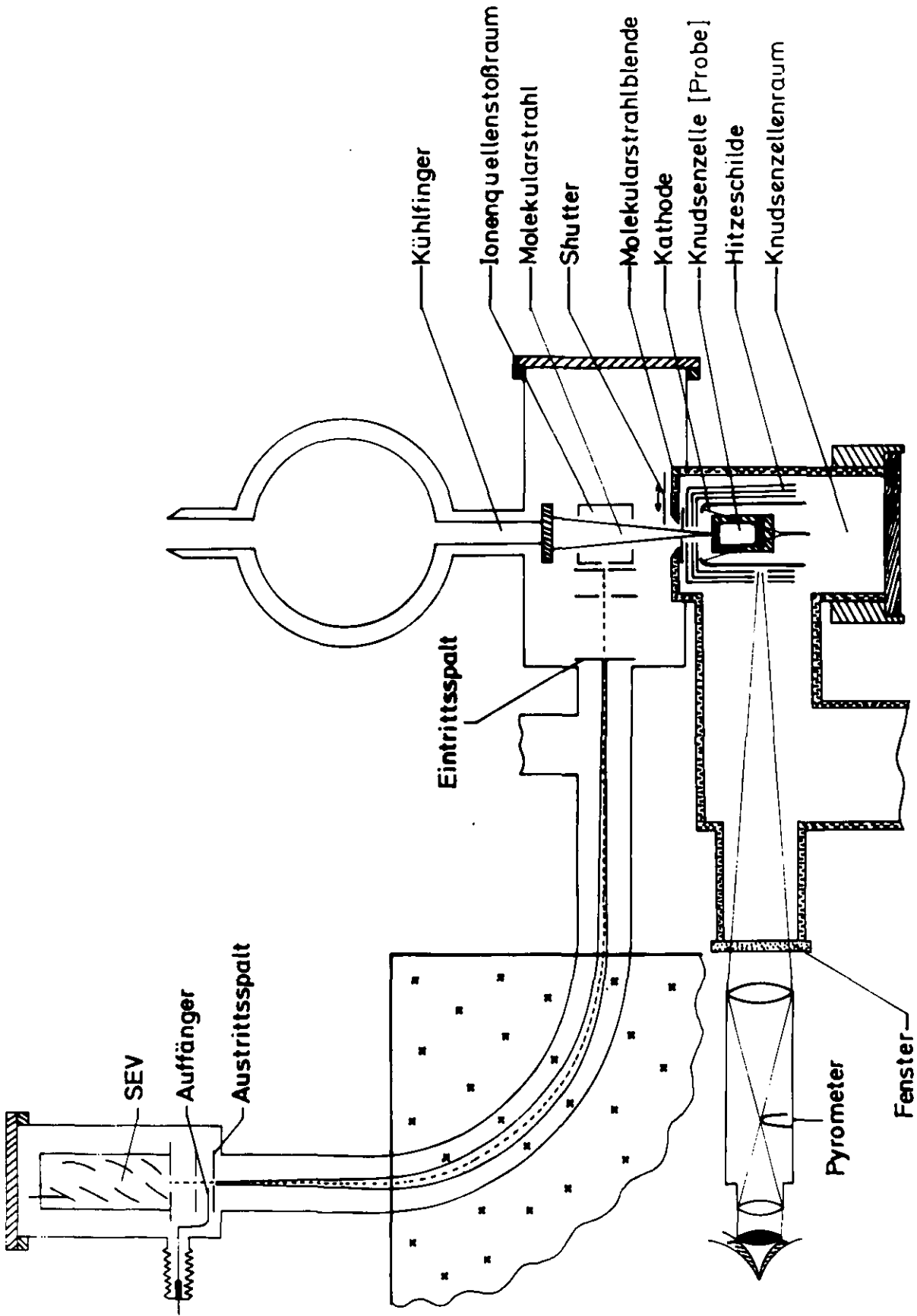


Abb. 1: Schematische Darstellung der Meßapparatur

Mikropyrometer der Pyrowerke Hannover. Die Knudsenzelle, in der sich die Probe befindet, wird bis 960°C durch Wärmestrahlung einer kronenförmig um sie gespannten Wolframkathode geheizt. Höhere Temperaturen bis etwa 2400°C können durch Elektronenbombardement erreicht werden. Drei Hitzeschilde aus Ta sorgen für eine geringe Wärmeabgabe infolge von Wärmestrahlung. Die Temperaturmessung erfolgte durch Leuchtdichteabgleich mit einem Teilstrahlungs-pyrometer. Hierzu wurde durch ein Fenster der Boden einer Bohrung anvisiert, die dicht unter dem Zellenboden angebracht war. Ihre Tiefe wurde im Verhältnis zum Durchmesser so gewählt, daß sie praktisch einen schwarzen Strahler darstellt. Berücksichtigt man den durch die Absorption des Fensters auftretenden Fehler, so ergibt sich bei der so durchgeführten Temperaturmessung eine Genauigkeit von besser als $\pm 1\%$. Dies wurde anhand der bekannten Schmelzpunkte von Platin und Silber überprüft.

Temperaturmessungen in Bohrungen, die zusätzlich seitlich an der Zellenwand angebracht waren, zeigten eine innerhalb der Meßgenauigkeit homogene Temperaturverteilung in der Zelle.

Der durch die Effusionsöffnung der Zelle austretende Dampfstrahl kann durch einen Shutter unterbrochen werden. Die im Stoßraum der Ionenquelle durch Elektronenstoß gebildeten Ionen werden durch ein Blendensystem auf den Eintrittsspalt fokussiert und dann im Magnetfeld gemäß ihrer spezifischen Ladung verschieden stark abgelenkt. Der Ionennachweis erfolgte durch einen SEV oder einen Faradaykäfig.

2.2 Auswertung

Zur Bestimmung der Partialdrücke in der Zelle muß eine Beziehung zwischen ihnen und den Meßgrößen, das sind die Spannungen am Schreiber, die direkt proportional zu den Ionenströmen sind, aufgestellt werden. Die Herleitung dieser Beziehung ist im folgenden kurz skizziert.

Für ideale Gase gilt bei der Temperatur T die Beziehung

$$\zeta = \frac{p}{kT} \quad (1)$$

zwischen dem Druck p und der Dichte ϱ , wobei k die Boltzmannkonstante ist.

Pro Zeit und Fläche treffen

$$N = \frac{1}{4} \cdot \bar{c} \cdot \varrho \quad (2)$$

Teilchen mit der mittleren thermischen Geschwindigkeit \bar{c} auf die Zellenwand. Diese Zahl entweicht auch pro Zeit und Fläche aus der Effusionsöffnung. Für die Teilchendichte im Stoßraum der Ionenquelle ϱ_{SR} folgt dann wegen

$$\varrho_{SR} = \eta \cdot \frac{N}{\bar{c}} \quad (3)$$

die Beziehung

$$\varrho_{SR} = \eta \cdot \frac{1}{4} \varrho \quad (4)$$

Hierbei ist η ein durch die Geometrie bestimmter Proportionalitätsfaktor.

Wegen Gl. (1) und (4) sowie der Tatsache, daß der durch den SEV verstärkte Ionenstrom I der entsprechenden Teilchendichte im Ionenquellenstoßraum proportional ist, gilt:

$$p \sim \varrho \cdot T \sim \varrho_{SR} \cdot T \sim I \cdot T \quad (5)$$

Berücksichtigt man noch die unterschiedlichen Ionisierungsquerschnitte σ und den Verstärkungsfaktor des SEV γ so folgt schließlich

$$p = \tilde{\eta} \cdot \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{1}{\gamma} \cdot I \cdot T. \quad (6)$$

Der Proportionalitätsfaktor $\tilde{\eta}$, der die Transmission der ganzen Anordnung berücksichtigt, wird im wesentlichen durch die Geometrie der Apparatur bestimmt. Er könnte theoretisch berechnet werden. Da dies aber zu umständlich und in der Praxis nicht durchführbar ist, bestimmt man ihn in der Regel durch Eichung. Man erhält dann:

$$P_u = I_u \cdot T_u \cdot \frac{\overbrace{p_s}^E}{I_s \cdot T_s} \cdot \frac{\sigma_s}{\sigma_u} \cdot \frac{\gamma_s}{\gamma_u} \quad (7)$$

Hierbei bedeuten die Indices u bzw. s unbekannt bzw. Standard.

Die Verstärkungsfaktoren γ_s und γ_u werden direkt gemessen oder durch geeignete Korrekturformeln abgeschätzt, während die Ionisierungsquerschnitte σ_s und σ_u aus den maximalen Ionisierungsquerschnitten und den zugehörigen Appearance-potentialen durch Interpolation ermittelt werden. Die Empfindlichkeit E kann durch Messen eines Standards bestimmt werden. Als Eichsubstanz wurde bei den durchgeführten Untersuchungen fünfneuner Silber verwendet, welches wegen seiner Verträglichkeit mit den meisten Zellenmaterialien in der Hochtemperatur-massenspektrometrie häufig als Eichsubstanz Verwendung findet. Es gibt nun zwei verschiedene Methoden zur Bestimmung der Empfindlichkeit E.

- 1) Man mißt die zu einer bestimmten Temperatur gehörige Intensität und entnimmt den zugehörigen Sättigungsdruck einer von anderer Stelle bestimmten Dampfdruckkurve.
- 2) Durch quantitative Verdampfung einer vorher genau eingewogenen Menge Silber wird über die Hertz-Knudsengleichung der Dampfdruck berechnet, wodurch ebenfalls die Empfindlichkeit der Apparatur bestimmt werden kann.

Das in dieser Arbeit verwendete Eichverfahren stellt eine Kombination der beiden erwähnten Verfahren dar.

3. Ergebnisse und ihre Diskussion

3.1 System BaO-Al₂O₃

Zunächst wurden die Verbindungen des binären Systems BaO-Al₂O₃ bzgl. ihres Verdampfungsverhaltens untersucht. In diesem System gibt es die Verbindungen Ba₃Al₂O₆, BaAl₂O₄ und BaAl₁₂O₁₉ (4,5).

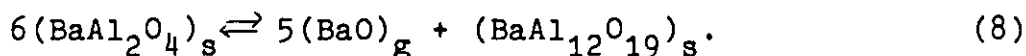
Um das Verdampfen dieser Verbindungen zu untersuchen, wurden geeignete Proben durch Glühen von BaCO₃ und Al₂O₃ hergestellt (6). Ein Teil der Proben wurde nach dem Glühen noch geschmolzen, um zu erreichen, daß die Proben auch wirklich durchreagiert waren. Die so erhaltenen Präparate wurden anhand von Debye-Scherrer-Aufnahmen überprüft.

Aus den im Massenspektrum über den verschiedenen Proben beobachteten Ionen und Untersuchungen mit verschiedenen Zellen-

materialien sowie den Appearancepotentialen geht hervor, daß die Bariumaluminate im wesentlichen inkongruent in Form von BaO verdampfen.

Die BaO-Drücke, die über den verschiedenen Proben gemessen wurden, sind in Abb. 2 dargestellt. Die eingezeichneten Dampfdruckkurven wurden durch eine Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt, wie es auch für alle anderen im Rahmen dieses Vortrages gezeigten Dampfdruckkurven der Fall ist. Weiter sind die durch die Debye-Scherrer Untersuchungen bestimmten Zusammensetzungen der Proben sowie die zugehörigen Verdampfungsreaktionen angegeben.

Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß Proben, die aus BaAl_2O_4 sowie aus BaAl_2O_4 und $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ bestehen, innerhalb der Meßgenauigkeit die gleichen Drücke haben (7). Sie stellen die Zersetzungsdrücke der Verbindung BaAl_2O_4 dar. BaAl_2O_4 verdampft im wesentlichen gemäß der Reaktion



Diese Reaktion folgt aus der inkongruenten Verdampfung der Proben wobei gasförmiges BaO gebildet wird und aus der Tatsache, daß nur benachbarte Verbindungen des Phasensystems nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen können.

Weiterhin sieht man, daß die Zersetzungsdrücke der Verbindung $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ etwas niedriger sind als die von BaAl_2O_4 (8). Aus den gleichen Gründen, wie sie auch für BaAl_2O_4 angeführt wurden, folgt, daß $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ durch Dissoziation in gasförmiges BaO und festes Al_2O_3 verdampft.

Der Dampfdruck über der aus $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ und BaAl_2O_4 bestehenden Probe übertrifft den Zersetzungsdruck der Verbindungen BaAl_2O_4 und $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ um mehr als drei Größenordnungen (8). Er ist aber niedriger als der von uns über festem BaO gemessene Dampfdruck. Er stellt den Zersetzungsdruck der Verbindung $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ dar, die in gasförmiges BaO und festes BaAl_2O_4 dissoziiert. Dies folgt durch die gleichen Betrachtungen, wie sie auch für die Verbindung BaAl_2O_4 angestellt wurden.

Betrachtet man die in Abb. 2 gezeigten Drücke im Hinblick auf eine Verbesserung der Spaltproduktrückhaltung durch Spinell-

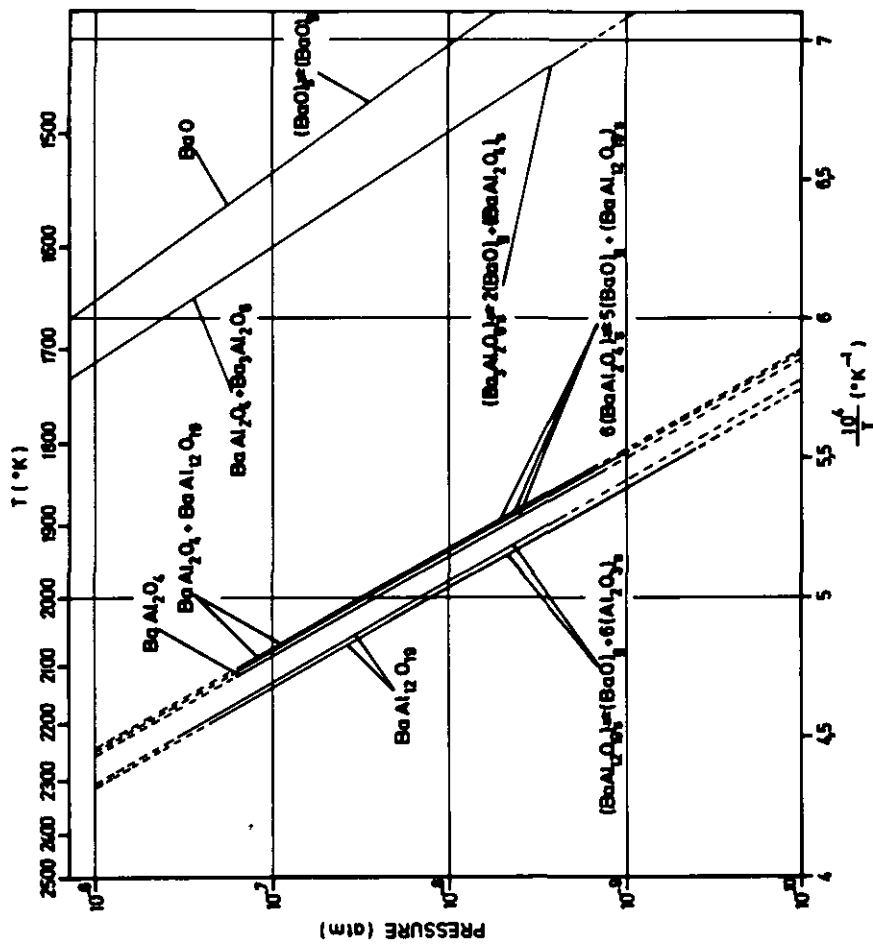


Abb. 2: BaO-Drücke über $(\text{BaO})_s$ und den Bariumaluminaten

bildung, so ergibt sich die folgende Aussage: Um einen optimalen Rückhalteeffekt zu erzielen, muß die Menge des dem Kernbrennstoff zugesetzten Al_2O_3 mindestens so groß sein, daß alles Ba, das durch Kernspaltung im Reaktor entsteht, zu BaAl_2O_4 oder $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ reagieren kann.

3.2 Modellkerne

Nach den an den Bariumaluminaten durchgeführten Messungen folgten Untersuchungen an mit BaO dotierten unbeschichteten UO_2 -Modellbrennstoffkernen mit und ohne Zusatz von Al_2O_3 . Die Zusammensetzung der Kernsorten betrug $\text{UO}_2 + 0,80 \text{ At.-% Ba}$ und $\text{UO}_2 + 0,89 \text{ At.-% Ba} + 5 \text{ At.-% Al}$. Die zugesetzte Menge Ba entspricht etwa einem Abbrand von 10 % fima. Beide Kernsorten wurden bei der Herstellung weitgehend gleich behandelt. Einzelheiten über die Präparation der Kerne sind in (2) angegeben.

Die über den Proben bei verschiedenen Messungen im Massenspektrum beobachteten Ionen sind in der Tabelle 1 mit ihren relativen Intensitäten zusammengestellt. Zur Normierung ist hier die Intensität von BaO^+ gleich 100 gesetzt worden.

Man sieht hier, daß Barium nur in Form von Barium- und Bariumoxidionen beobachtet werden konnte. Da keine höhermolekularen Bariummolekülionen auftreten, ist anzunehmen, daß Barium und Bariumoxid auch in der Gasphase vorhanden sind, die betreffenden Ionen also nicht erst durch Fragmentierung in der Ionenquelle gebildet werden. Dies folgt auch aus den gemessenen Appearancepotentialen. Daneben konnten noch Uranoxidionen beobachtet werden. Auffallend ist, daß die relativen Intensitäten der Uranoxidionen, die bei den Kernen ohne Al_2O_3 -Gehalt bei 1868 °K kleiner als 2 waren bei den Proben mit einem solchen Zusatz bei der Temperatur von 2068 °K um einen Faktor 70 größer sind als die entsprechenden ohne Al_2O_3 -Zusatz. Hier zeigt sich bereits die den BaO-Dampfdruck erniedrigende Wirkung eines Al_2O_3 -Zusatzes. Da sich der Druck der Uranoxide nicht ändert, kommt es so zu der beobachteten Verschiebung.

Teilweise zeitabhängige Ba-Partialdrücke deuten darauf hin, daß Ba weitgehend durch Reduktion gebildet wird. Diese Vermutung wird durch die Verwendung von völlig mit Al_2O_3 ausgekleideten Zellen bestätigt.

Tabelle 1: Bei der Temperatur T bei der Untersuchung der Modellkerne beobachtete Ionen

Probe	T [°K]	Ba ⁺	BaO ⁺	U ⁺	UO ⁺	UO ₂ ⁺	UO ₃ ⁺
UO ₂ + 0,80 At.-% Ba	1868	113	100	0,65	1,3	2	
UO ₂ + 0,89 At.-% Ba + 5 At.-% Al(Al ₂ O ₃)	2068	225	100	43	88	140	8,3

Von jeder der beiden Kernsorten wurden zwei getrennte Dampfdruckmessungen durchgeführt. Diese beiden Messungen stimmen jeweils innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Aus ihnen wurden für jede Probe mittlere Dampfdruckkurven berechnet. Sie sind in Abb. 3 dargestellt.

Aus Abb. 3 ist ersichtlich, daß bei den Kernen ohne Al_2O_3 -Zusatz der BaO-Partialdruck um etwa einen Faktor 170 größer ist als der über unbeschichteten Teilchen mit Al_2O_3 -Zusatz beobachtete Druck. Oder anders ausgedrückt: Um über mit einem Al_2O_3 -Zusatz versehenen Kernen den gleichen BaO-Dampfdruck zu messen wie bei Kernen ohne Al_2O_3 -Dotierung, kann die Temperatur der mit Al_2O_3 -Zusatz versehenen unbeschichteten Teilchen um 270°C erhöht werden.

In diesem Diagramm sind noch zusätzlich die von uns über BaO und den Bariumaluminaten gemessenen BaO-Sättigungsdrücke eingezeichnet. Hieraus sieht man, daß der Druck über den mit Al_2O_3 -Zusatz versehenen Kernen innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem über BaAl_2O_4 gemessenen Sättigungsdruck übereinstimmt. Dies läßt vermuten, daß es in den Kernen tatsächlich zu der angenommenen Spinellbildung kommt, wobei die Verbindung BaAl_2O_4 gebildet wird.

Dies bedeutet jedoch nicht, daß alles BaO in den Modellkernen vollständig in Form der Verbindung BaAl_2O_4 vorliegt. Wie aus den Mengen des den Modellkernen zugesetzten BaO und Al_2O_3 hervorgeht, müßte, wenn alles BaO zu BaAl_2O_4 reagiert ist, diese Verbindung neben Al_2O_3 vorliegen. Nach Untersuchungen von Schwiete, Müller-Hesse und Planz (6) reagieren aber diese Verbindungen bei Temperaturen von 1400°C wobei $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ gebildet wird. Die Reaktion ist beendet, wenn das gesamte Al_2O_3 im Kern verbraucht ist. Hieraus kann man schließen, daß das BaO in den Modellkernen in Form der Verbindungen $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ und BaAl_2O_4 vorliegt.

3.3 Beschichtete Modellkerne

Schließlich wurden noch zwei Sorten von mit Pyrokohlenstoff beschichteten Modellkernen untersucht. Beide hatten einen BaO-Gehalt von etwa 0,8 At.-%. Zusätzlich enthielt die eine Sorte noch einen Zusatz von 5 At.-% Al_2O_3 .

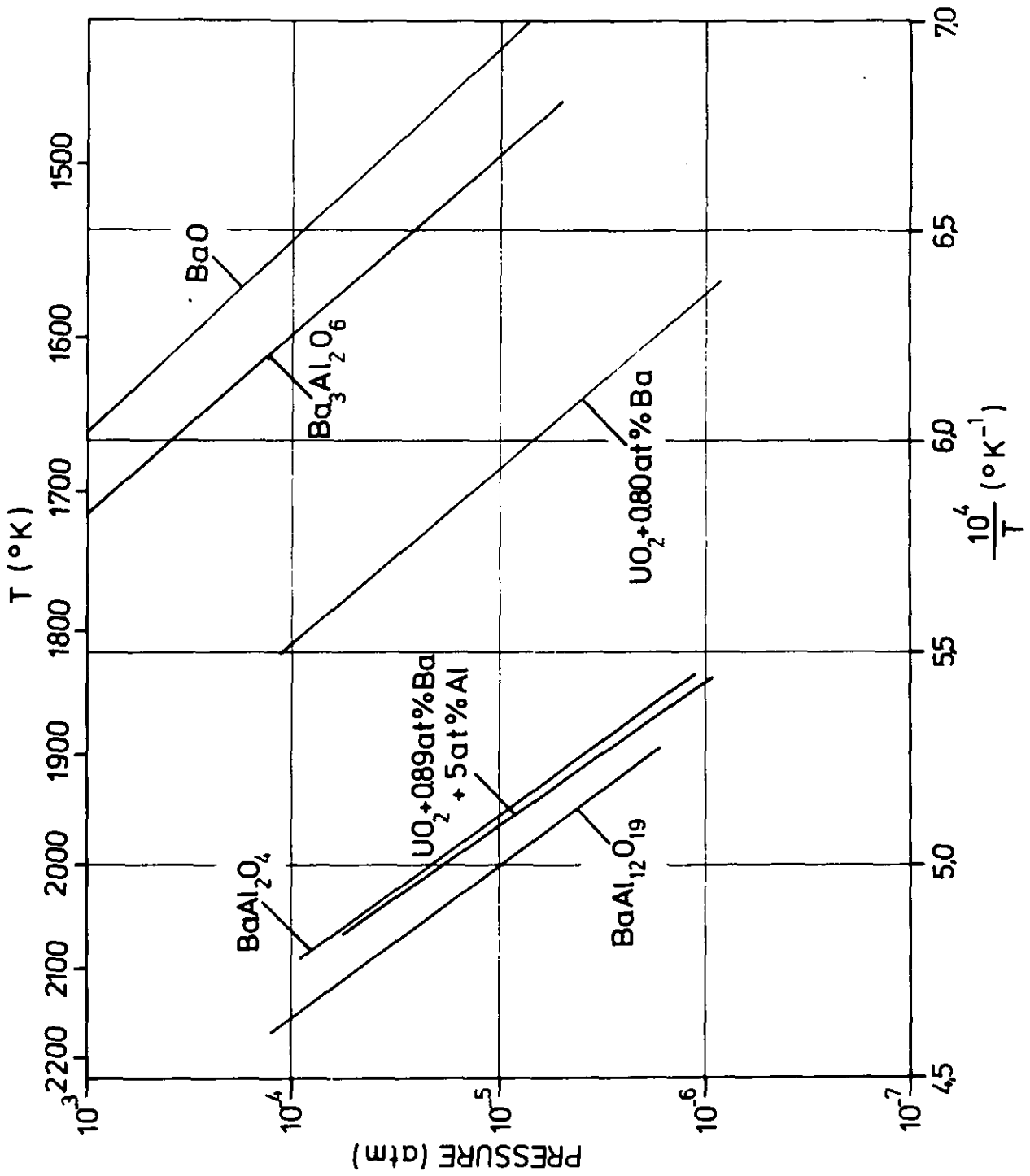


Abb. 3: BaO-Drücke über $(\text{BaO})_s$, den Bariumaluminaten und den Modellkernen

Im Gegensatz zu der Untersuchung der Kerne, von deren Oberfläche Ba weitgehend in Form von BaO abdampft, konnte bei der Untersuchung der beschichteten Teilchen nur Ba in der Gasphase beobachtet werden. Hieraus folgt, daß das BaO beim Durchdringen der Beschichtung zu Ba reduziert wird.

Die über beschichteten Teilchen mit und ohne Al_2O_3 -Zusatz ermittelten Ba-Drücke sind in etwa gleich. Um dieses im ersten Augenblick etwas erstaunliche Ergebnis besser deuten zu können, wurden nach der Messung die Schalen von den Kernen abgetrennt und erneut gemessen. Wie bei der Untersuchung der beschichteten Teilchen konnte auch bei der Untersuchung der Schalen nur Ba in der Gasphase festgestellt werden. Die über den Schalen gemessenen Ba-Drücke stimmten mit den über den beschichteten Teilchen gemessenen Drücken überein.

Wie ist nun dieser Tatbestand zu deuten?

Da die über den beschichteten Teilchen und den davon abgetrennten Schalen gemessenen Ba-Dampfdrücke übereinstimmen, kann die Verdampfung des Ba aus den beschichteten Teilchen in der Knudsenzelle nicht diffusionsbegrenzt sein. Dies bedeutet, daß im Inneren der Zelle während der Messung das thermodynamische Gleichgewicht weitgehend eingestellt war. Hieraus läßt sich folgern, daß das Ba isoliert oder in irgend einer Form chemisch gebunden im Pyrokohlenstoff vorliegt.

Wahrscheinlich kommt es zwischen dem gemäß dieser Arbeit durch Reduktion in den Pyrokohlenstoffschichten gebildeten Ba und dem Kohlenstoff der Beschichtung zu einer Wechselwirkung wobei wahrscheinlich Ba in das Graphitgitter eingelagert wird. Bei großem Bariumangebot könnte auch BaC_2 gebildet werden. Nach Flowers (9) verdampft BaC_2 inkongruent in Form von Ba. Die von ihm angegebenen Bariumzersetzungsdrücke übertreffen aber die von uns gemessenen um mehrere Größenordnungen. Hiernach ist eine Bildung von BaC_2 auszuschließen.

Literaturangaben

- 1) H. Nickel, KFA-Report, Jül-687-RW (1970).
- 2) R. Förthmann, M. Hamesch, H. Nickel, KFA-Report, Jül-846-RW (1972).
- 3) R. Förthmann, E. Gyarmati, K. Hilpert, H. Nickel, Proc. IAEA-SM-169/40 Symposium on "Principles and Standards of Reactor Safety" Jülich (Febr. 1973), p. 583.
- 4) G. Purl, Radex-Rundschau 4 (1960) 198
- 5) N.A. Toropow, F.J. Galachow, Bulletin of the Academie of Sciences SSSR 82, No. 1 (1952)
- 6) H.E. Schwiete, H. Müller-Hesse, J.E. Planz, "Untersuchungen über Festkörperreaktionen im System $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mit Hilfe der Infrarotspektroskopie", S. 88, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen (1961).
- 7) K. Hilpert, A. Naoumidis, G. Wolff, "Mass Spectrometric Study of the Behaviour of Evaporation of BaAl_2O_4 ", submitted to High Temp. Sci.
- 8) K. Hilpert, H. Beske, A. Naoumidis, "Mass Spectrometric Study of the Vaporization of $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ and $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ", submitted to High Temp. Sci.
- 9) R.H. Flowers, E.G. Rauh, J. Inorg. Nucl. Chem. 28 (1966) 1355

